

Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid:  
Sinterfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit  
in Glasschmelzen

von

Patricio Ruz

Erlangen 1985



Vietnam-Indochina and Thailand  
Comparative and Ethnobotanical  
in Cambodia

by  
Dr. H. H. H. H. H.  
of the University of  
Canton, China

1911



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546226\\_0016](https://archive.org/details/IA41546226_0016)

**Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid:  
Sinterfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit  
in Glasschmelzen**

Der Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
zur Erlangung des Grades  
**DOKTOR-INGENIEUR**

vorgelegt  
von

**Patricio Ruz**

Erlangen 1985

Als Dissertation genehmigt von der  
Technischen Fakultät der  
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 9. Oktober 1985  
Tag der Promotion : 16. Dezember 1985  
Dekan : Prof. Dr. Ing. H. Brandt  
Berichterstatter : Prof. Dr. H. Schaeffer  
Priv. Doz. Dr. Sockel

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen  
Austauschdienstes

# INHALTVERZEICHNIS

|                                                                                 | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                   | 1     |
| 2. Eigenschaften von Zirkondioxid                                               | 6     |
| 2.1. Kristallographische Eigenschaften<br>des Zirkondioxides                    | 6     |
| 2.2. Elektrische Leitfähigkeit elektrolytisch<br>leitender Mischoxide           | 9     |
| 2.3. Phasendiagramme des CaO-, MgO- und $Y_2O_3$ -ZrO <sub>2</sub> -<br>Systeme | 12    |
| 2.3.1. Das System CaO-ZrO <sub>2</sub>                                          | 12    |
| 2.3.2. Das System MgO-ZrO <sub>2</sub>                                          | 13    |
| 2.3.3. Das System $Y_2O_3$ -ZrO <sub>2</sub>                                    | 13    |
| 3. Theoretische Grundlagen                                                      | 14    |
| 3.1. Sintern                                                                    | 14    |
| 3.1.1. Triebkraft für das Sintern                                               | 15    |
| 3.1.2. Sintermodelle                                                            | 17    |
| 3.1.3. Überblick über phänomenologische Sinter-<br>gleichungen                  | 23    |
| 3.1.3.1. Die Sintergleichungen von Tikannen<br>und Mäkipirtti                   | 24    |
| 3.1.3.2. Das Gleichungssystem von Ivensen                                       | 24    |
| 3.1.3.3. Das rheologische Modell von Skorohod                                   | 25    |
| 3.1.3.4. Das Schrumpfungsmodell von Coble                                       | 25    |
| 3.1.3.5. Die statische Kristallwachstums-<br>theorien von Oel und Tomandl       | 25    |
| 3.2. Korrosionskinetik                                                          | 28    |
| 3.2.1. Diffusion und Löslichkeit                                                | 29    |
| 3.2.2. Konvektive Diffusion                                                     | 30    |
| 3.2.3. Freie Dichtekonvektion                                                   | 32    |

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.3.1. Konzentrationsbedingte Dichte-<br>konvektion                                                                                                                      | 32 |
| 3.2.3.2. Thermischbedingte Dichtekonvektion                                                                                                                                | 33 |
| 3.2.3.3. Grenzfläche konvektion                                                                                                                                            | 33 |
| 3.2.4. Erzwungene Konvektion                                                                                                                                               | 35 |
| 3.2.4.1. Tangential angeströmte ebene Platte                                                                                                                               | 35 |
| 3.2.4.2. Rotierender Zylinder                                                                                                                                              | 35 |
| 4. Experimentelles                                                                                                                                                         | 36 |
| 4.1. Sinterversuche                                                                                                                                                        | 36 |
| 4.1.1. Pulverherstellung                                                                                                                                                   | 36 |
| 4.1.1.1. Herstellung von kubisch stabilisiertem<br>ZrO <sub>2</sub> aus handelsübliche Pulvern                                                                             | 36 |
| 4.1.1.2. Herstellung von kubisch stabilisiertem<br>ZrO <sub>2</sub> -Pulver mittels eines chemischen<br>Verfahrens                                                         | 41 |
| 4.1.1.3. Herstellung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -haltigen Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>ZrO <sub>2</sub> -Pulver mittels eines halb-<br>chemischen Verfahrens | 42 |
| 4.1.2. Isostatisches Pressen                                                                                                                                               | 44 |
| 4.1.3. Sintern von einem 8 Mol % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisierten<br>ZrO <sub>2</sub>                                                                         | 48 |
| 4.1.4. Einfluß der Gründichte auf die Sinterdichte                                                                                                                         | 52 |
| 4.1.5. Einfluß des Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalts auf das Sinter-<br>verhalten von ZrO <sub>2</sub>                                                                | 54 |
| 4.1.6. Sintern mit Sinterhilfsmitteln                                                                                                                                      | 56 |
| 4.2. Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von kubisch<br>stabilisiertem ZrO <sub>2</sub> in Glasschmelzen                                                                | 61 |
| 4.2.1. Experimentelle Durchführung der Korrosions-<br>versuche                                                                                                             | 61 |
| 4.2.2. Charakterisierung der Glasschmelzen                                                                                                                                 | 63 |
| 4.2.2.1. Chemische Zusammensetzung der Glas-<br>schmelzen                                                                                                                  | 63 |
| 4.2.2.2. Viskosität der Glasschmelzen                                                                                                                                      | 63 |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.3. Korrosionskinetik an polykristallinen kubisch stabilisiertem $ZrO_2$                                                  | 68  |
| 4.2.3.1. Einfluß der Stabilisierungszusätze                                                                                  | 69  |
| 4.2.3.2. Einfluß der $Y_2O_3$ -Konzentration in der $ZrO_2$ -Keramik                                                         | 72  |
| 4.2.3.3. Einfluß des Herstellungsverfahrens                                                                                  | 73  |
| 4.2.3.4. Einfluß der verwendeten Sinterhilfsmittel auf das Korrosionsverhalten von $Y_2O_3$ - und CaO-stabilisiertem $ZrO_2$ | 75  |
| 4.2.3.5. Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Glasschmelze                                                             | 79  |
| 4.2.3.6. Einfluß der Temperatur                                                                                              | 84  |
| 4.2.3.7. Einfluß der Viskosität der Glasschmelze                                                                             | 89  |
| 4.2.3.8. Einfluß der $Y_2O_3$ -Konzentration in der Glasschmelze                                                             | 96  |
| 4.2.4. Korrosionskinetik an einkristallinem Zirkondioxid                                                                     | 97  |
| 4.2.5. Bestimmung des Korrosionsmechanismus                                                                                  | 100 |
| 4.2.5.1. Pulverreaktionsmethode                                                                                              | 100 |
| 4.2.5.2. Untersuchungen an einkristallinem kubisch stabilisiertem $ZrO_2$                                                    | 103 |
| 4.2.5.3. Theoretischer Ansatz zur Korrosionskinetik von einkristallinem kubisch stabilisiertem $ZrO_2$                       | 123 |
| 4.2.5.4. Entstehung der ersten Korrosionsschicht                                                                             | 127 |
| 4.2.5.5. Entstehung der Glaskugeln in der zweiten Korrosionsschicht                                                          | 129 |
| 4.2.5.6. Entstehung des Y- bzw. Ca-Gradienten in den Körnern der zweiten Korrosionsschicht                                   | 135 |
| 4.2.5.7. Untersuchungen an polykristallinem kubisch stabilisiertem $ZrO_2$                                                   | 136 |

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Diskussion der experimentellen Ergebnisse                                     | 141 |
| 5.1. Sinterfähigkeit von kubisch stabilisiertem $ZrO_2$                          | 141 |
| 5.2. Korrosionsbeständigkeit von kubisch stabilisiertem $ZrO_2$ in Glasschmelzen | 144 |
| 6. Zusammenfassung                                                               | 149 |
| 7. Literaturverzeichnis                                                          | 151 |

## 1. EINLEITUNG

Wird eine elektrische Spannung an ein festes oder flüssiges elektrisch leitendes Medium angelegt und die auftretenden Transportphänomene beobachtet, so werden im allgemeinen zwei Arten der elektrischen Stromleitung unterschieden: Elektronen- und Ionenleitung (1)

Flüssige Ionenleiter sind seit geraumer Zeit wissenschaftlich untersucht und technisch angewandt worden z.B. als Batterienbestandteil in Kraftfahrzeugen, bei der Herstellung elektrolytisch raffinierten Kupfers u.a.

Obwohl Festelektrolyte schon seit langem bekannt sind (2), wurde das Interesse an festen Ionenleitern erst in den fünfzig Jahren von Kiukkola und Wagner (3) durch ausführliche Hinweise auf unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten geweckt.

Typische Vertreter solcher Festkörperelektrolyte sind Metalloxide mit Fluoritstruktur z.B. kubisch stabilisiertes  $ZrO_2$  (4,5,6),  $CeO_2$  mit Er-, Gd- und Nd- Dotierungen (7),  $ThO_2$ ,  $UO_2$ , u.a.

Mischkristalle aus CaO-, MgO- und  $Y_2O_3$ -kubisch stabilisiertem  $ZrO_2$  sind Werkstoffe, die eine Fluoritstruktur besitzen und eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweisen (5,6,8). Diese Mischoxide auf  $ZrO_2$ -Basis haben in der letzten Jahren eine zunehmende technische und wissenschaftliche Bedeutung erlangt (8,9). Wegen ihrer besonderen kristallographischen und elektrolytischen Eigenschaften haben sie ein weites wissenschaftliches Interesse geweckt und finden ein sehr breites Anwendungsgebiet in der Grundlagenforschung sowie im Bereich der Hochtemperaturtechnologie.

Anwendungsmöglichkeiten sind die Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasatmosphären, Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Metallschmelzen, Steuerung des Sauerstoffpartialdrucks in in Heißgasen, usw.

Eine besondere Anwendung derartiger Sauerstoffionenleiter stellt die Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Glasschmelzen dar (10 bis 15), da der Oxidationszustand des Glases für die Eigenschaften der Glasschmelze und für diejenigen des fertigen Glasproduktes von großer Bedeutung ist.

Tabelle 1.1. Oxidationszustandsabhängige Eigenschaften von Glasschmelze und Glas (16)

| Schmelze                                                       | Formgebung                               | Produkt                             |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| Läuterverhalten                                                | Viskosität                               | optische Transmission               |
| Löslichkeit u.<br>Diffusion von Gasen<br>(Blasenbildung)       | Oberflächen-<br>spannung.<br>(Benetzung) | Strahlenresistenz<br>(Solarisation) |
| Färben, Entfärben,<br>Umfärben                                 | Kristallisations-<br>verhalten           | Haftung (Glas-<br>Metall-Verbund)   |
| Verdampfungs-<br>verhalten                                     | "workability"                            | Halbleitung                         |
| Korrosion von ff.<br>Material, Tiegelmateri-<br>al, Elektroden |                                          | mechanische<br>Festigkeit           |

Zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Glasschmelzen wurden verschiedene Sensoren entwickelt (10 bis 18), deren Meßprinzip auf der hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit des kubisch stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Festelektrolyts beruht.

Beim Einsatz von kubisch stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  für Sauerstoffaktivitätssensoren in Glasschmelzen treten an der  $\text{ZrO}_2$ -Oberfläche Korrosionserscheinungen auf. In der Literatur wurde auf dieses Problem hingewiesen (11,12,17). Systematische Untersuchungen liegen jedoch nicht vor.

Faderl (19) und Bencker (20) führten qualitative Korrosionsversuche an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{CaO}$ -kubisch stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  durch. Weichert (21) untersuchte die Wechselwirkung von calciumstabilisiertem kubischen  $\text{ZrO}_2$  mit einem  $\text{SiO}_2$ -haltigen Mörtel bei hohen Temperaturen in Zusammenhang mit der destruktiven Auswirkung von  $\text{SiO}_2$  auf das Gefüge von  $\text{CaO-ZrO}_2$ .

Erst durch eine besondere Sondenkonstruktion ist es Lenhart (17,18) gelungen, die Korrosionsprobleme zu vermindern, indem der  $\text{ZrO}_2$ -Festelektrolyt als relativ langer Zylinder mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr mittels eines Pt-Ringes fest verbunden wurde, s. Abb. 1.1.

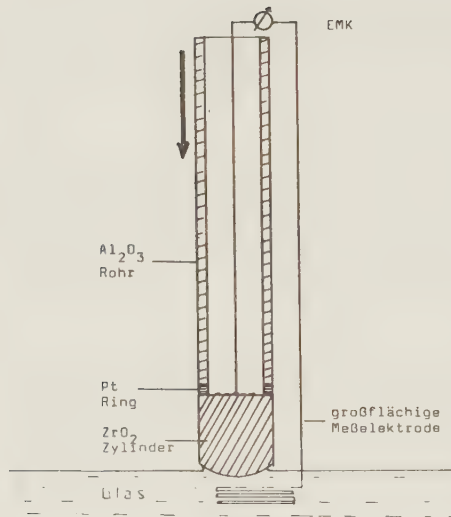


Abb. 1.1 Nachführsonde (schematisch, nach 17)

Die von Lenhart entwickelte Nachführsonde löst die meisten meß-technischen Probleme. Die Korrosion des Festelektrolyten durch die Glasschmelze bleibt jedoch als begrenzender Faktor für die Einsatzzeit der Sonde bestehen.

Durch geeignete Auswahl des Festelektrolytmaterials kann die Korrosionsrate niedrig gehalten werden und somit lassen sich längere Einsatzzeiten erzielen.

Daher ist es von Interesse, sowohl in technischer als auch in wissenschaftlicher Hinsicht, die an den  $\text{ZrO}_2$ -Materialien in Kontakt mit Glasschmelzen auftretenden Korrosionserscheinungen näher zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit ist es,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -kubisch stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$ -Material herzustellen und seine Sinterfähigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen zu untersuchen. Für Vergleichszwecke wird auch  $\text{CaO}$ - und  $\text{MgO}$ -kubisch stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  untersucht. Zu diesem Zwecke werden Mischoxide auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis nach keramischen und chemischen Methoden hergestellt und gesintert. Diese Materialien sowie kommerzielle Werkstoffe werden auf ihre Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen untersucht, um die Korrosionskinetik zu bestimmen und den Korrosionsmechanismus aufzuklären.

## 2. EIGENSCHAFTEN VON ZIRKONDIOXID

### 2.1. Kristallographische Eigenschaften des Zirkondioxides.

Reines  $\text{ZrO}_2$  liegt bei Raumtemperatur in der monoklinen Phase vor. Wird die Temperatur bis zur Schmelztemperatur erhöht, so treten Phasenumwandlungen auf.

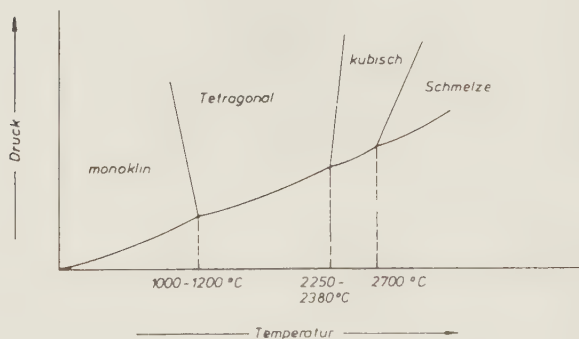


Abb. 2.1. Zustandsdiagramm von reinem  $\text{ZrO}_2$  (22)

Bei einer Temperatur von 1200 °C geht monoklines  $\text{ZrO}_2$  in die tetragonale Phase über. Diese Phasenumwandlung ist mit einer Volumenabnahme von ~4 bis 5% verbunden (23).

Die Umwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase ist von großer technischer Bedeutung und ist daher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (z.B. 24 bis 26).

Die tetragonale Phase kann auch unterhalb der Umwandlungstemperatur existieren, wenn die Korngröße eine kritische Größe nicht überschreitet oder wenn Druckspannungen der Volumen- oder Formänderung der tetragonalen Teilchen entgegenwirken (Zwangstabilisierung).

Bei einer Temperatur von 2250 - 2380 °C wird die tetragonale Phase in die kubische Phase umgewandelt.

Bei 2700 °C wird die Schmelztemperatur erreicht.

Die kubische Fluoritphase läßt sich durch den Einbau von Fremdkationen wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  u.a. in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter im Bereich zwischen Raumtemperatur und Schmelztemperatur stabilisieren.

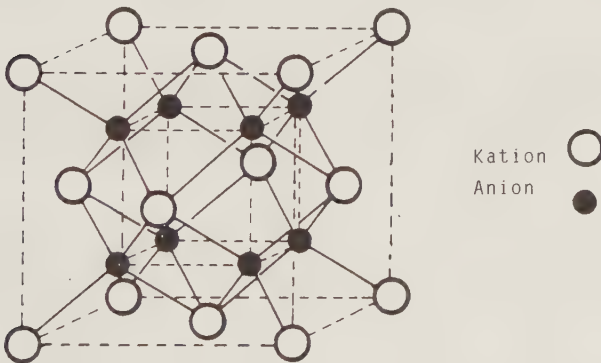


Abb. 2.2. Fluoritstruktur

Im Fluoritgitter bilden die Kationen einen kubisch-flächenzentrierten Elementarwürfel der Kantenlänge  $a_0$ . Die Anionen besetzen die Mitten der Achterwürfel und bilden einen kubisch primitiven Elementarwürfel der Kantenlänge  $a_0 / 2$ .

Diese in der Fluoritphase vorliegenden Mischkristalle weisen hinsichtlich ihrer Eigenschaften folgende wichtige kristall-chemische Besonderheiten auf:

Beim Einbau von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  - Ionen anstelle von  $\text{Zr}^{4+}$  in das Wirtsgitter werden zur Aufrechterhaltung der Elektro-neutralität im Anionengitter Sauerstoffleerstellen nach folgendem Einbaumechanismus(27) gebildet:



$\text{Ca}_{\text{Zr}}''$ ,  $\text{Mg}_{\text{Zr}}''$ ,  $\text{Y}_{\text{Zr}}'$  Calcium, Magnesium, Yttrium auf Zirkongitterplatz, gegenüber dem ungestörten Gitter zweifach bzw. einfach negativ geladen.

$\text{V}_0^{* *}$  = Sauerstoffleerstelle, gegenüber dem ungestörten Gitter zweifach positiv geladen.

Die Konzentration der Leerstellen im Sauerstoffteilgitter ist durch das Mischungsverhältnis der Kationen vorgegeben und weitgehend temperaturunabhängig.

Die Verteilung der Sauerstoffleerstellen über die möglichen Gitterplätze ist weitgehend statistisch, zumindest bei erhöhten Temperaturen und noch relativ geringen Leerstellenkonzentrationen.

Die Fluoritstruktur des kubisch stabilisierten  $\text{ZrO}_2$  weist große Lücken im Gitter auf, sowohl in den Kationentetraedern, als auch innerhalb jedes zweiten Anionenwürfels, wodurch gerade die größten Ionen, also die Sauerstoffionen, die größte Beweglichkeit erlangen (5).

Die Kationen sind 8er-koordiniert, die Anionen 4er-koordiniert. Infolgedessen sind die Kationen durch  $8 \times (2/4)$  negative Ladungen stärker und geschlossener umklammert als die Anionen, die nur durch  $4 \times (4/8)$  positive Ladungen umgeben sind. Somit können wiederum die Anionen, durch die Ladungsverteilung begünstigt, ihre Gitterplätze leichter als die Kationen verlassen (5,6).

Alle diese Umstände führen dazu, daß in den Mischoxiden auf  $ZrO_2$ -Basis die größeren Sauerstoffionen die günstigsten raumgeometrischen Verhältnisse für Platzwechselvorgänge vorfinden und die größte Beweglichkeit besitzen.

Diese Mischoxide sind über einen weiten Sauerstoffpartialdruckbereich Sauerstoffionenleiter (8).

## 2.2 Elektrische Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Mischoxide

Die Gründe für das Auftreten einer Sauerstoffionenleitfähigkeit in Mischoxiden auf  $ZrO_2$ -Basis wurden im vorhergehenden Abschnitt erläutert.

Die Art und Größe der Ionenleitfähigkeit ist i. a. nicht nur vom Fehlordnungsgrad und damit von der Zusammensetzung der Mischoxide abhängig, sondern auch von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre.

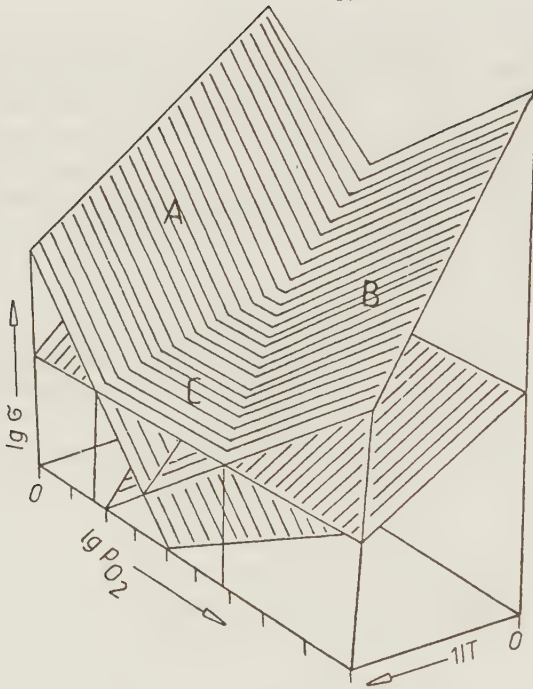


Abb. 2.3. Räumliche Darstellung der elektrischen Gesamtleitfähigkeit eines festen Oxidelektrolyten als Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur (28)

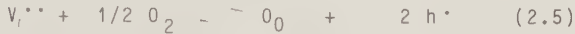
Die Gesamtleitfähigkeit eines Festkörperelektrolyten setzt sich, je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, aus verschiedenen Anteilen zusammen.

Bei geringem Sauerstoffpartialdruck tritt Elektronenleitung auf, die durch Sauerstoffausbau zustandekommt:



In Abb. 2.3. durch Fläche A dargestellt.

Bei hohem Sauerstoffpartialdruck tritt dagegen Defektelektronenleitung auf, die durch den Einbau von Sauerstoff in das Gitter verursacht wird:



In Abb. 2.3. durch Fläche B dargestellt.

Der durch Fläche C dargestellte sauerstoffionenleitende Anteil der Gesamtleitfähigkeit ist vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig.

Der Stromtransport erfolgt durch Sauerstoffionen, die durch thermische Energie angeregt in einem elektrischen Potentialgefälle wandern.

In einem weiten Sauerstoffpartialdruckbereich, der sich mit zunehmender Temperatur einengt, ist die Ionenleitfähigkeit um Größenordnungen höher als die n- bzw. p-Leitung und deshalb mit der Gesamtleitfähigkeit praktisch identisch. Die elektrische Leitfähigkeit hängt für einen gegebenen Elektrolyten in diesem Fall nur von der Temperatur ab und folgt allgemein der Arrhenius - Gleichung:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-Q_a/kT) \quad (2.6)$$

wobei  $Q_a$  : Aktivierungsenergie des Leitungsvorganges.

$k$  : Boltzmannsche Konstante.

$T$  : absolute Temperatur.

$\sigma_0$  : exponentieller Vorfaktor.

Der Bereich, in dem die Sauerstoffionenleitung überwiegt und man von einem reinen Festkörperelektrolyten sprechen kann, wird durch folgende Beziehung definiert (29):

$$t_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e + \sigma_h} \quad (2.7)$$

$t_{O^{2-}}$  wird als Überföhrungszahl der Sauerstoffionen bezeichnet.

### 2.3. Phasendiagramme der CaO-, MgO- und $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ Systeme

In einer von Stubican neulich erschienenen Veröffentlichung (30) werden die  $\text{CaO-ZrO}_2$ ,  $\text{MgO-ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Phasendiagramme ausführlich revidiert und diskutiert.

Diese Phasendiagramme gelten als die genauesten und werden in dieser Arbeit angewandt.

#### 2.3.1. Das System $\text{CaO-ZrO}_2$

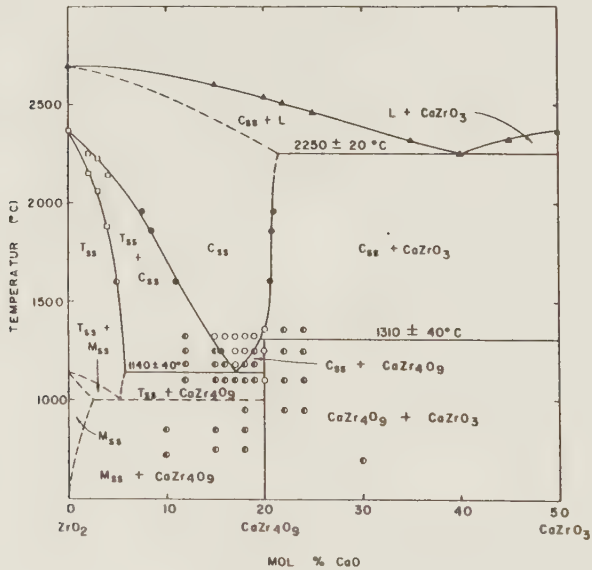


Abb. 2.4. Phasendiagramm des  $\text{CaO-ZrO}_2$ -Systems

### 2.3.2. Das System $\text{MgO-ZrO}_2$

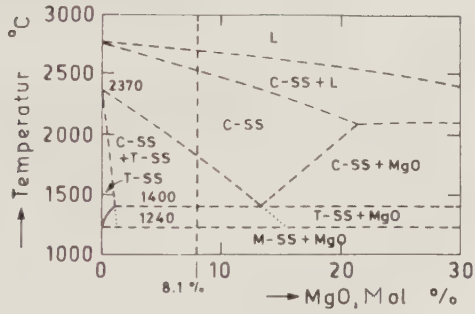


Abb. 2.5. Phasendiagramm des  $\text{MgO-ZrO}_2$ -Systems

### 2.3.3. Das System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

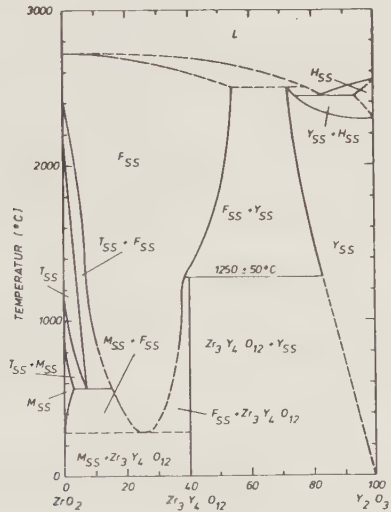


Abb. 2.3.3 Phasendiagramm des  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Systems

### 3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

#### 3.1. Sintern

Eine in der industriellen Produktion häufig angewandte Technologie zur Herstellung dichter Erzeugnisse ist das Sintern.

Zur Herstellung keramischer und pulvermetallurgischer Produkte werden die gewünschten Körper aus den pulverförmigen Ausgangsstoffen durch Pressen, Ausformen einer plastischen Masse oder Schlickergießen geformt.

Durch die Formgebung und anschließende Trocknung werden Körper mit einer ausreichenden Rohbruchfestigkeit erzeugt, die sich somit handhaben lassen. Die endgültige Verfestigung wird durch das anschließende Brennen erzielt und die dabei im Scherben ablaufenden Vorgänge werden zusammengefaßt als Sintern bezeichnet.

Die Brennbedingungen und vor allem die Temperatur muß so gewählt werden, daß sie einerseits hoch genug ist, um die Verfestigung zu bewirken, andererseits nicht so hoch ist, daß eine Verformung -abgesehen von einer gleichmäßigen Schwindung- auftritt. Kennzeichnend für das Sintern ist demnach die Verfestigung bei gleichzeitiger Erhaltung der Form.

Eine theoretische Behandlung der Sintervorgänge wird durch die Vielzahl der Variablen und Parameter erschwert, wobei einphasige Systeme einer theoretischen Behandlung am ehesten zugänglich sind.

Zur Erklärung der Sintervorgänge sind phänomologische und atomistische Modelle entwickelt worden. Hier werden sie kurz dargestellt.

### 3.1.1. Triebkraft für das Sintern

Die Triebkraft für den Materialtransport beim Sintern wird von der Oberflächenenergie geliefert.

Betrachtet man die spezifische Oberflächenenergie als isotrop, so ist die günstigste Konfiguration, die eine bestimmte Menge Material von Standpunkt der Oberflächenenergie annehmen kann, die einer porenfreien Kugel.

Um diesen Begriff theoretisch erfassen zu können, werden zwei sich berührende Kugelteilchen mit unterschiedlichen Radien betrachtet (31).

Durch Umlagerung von Material kann die freie Enthalpie des Systems herabgesetzt werden. Die Änderung der freien Enthalpie des Systems bei Änderung der gesamten Oberfläche um den Betrag  $dF$  ist:

$$dG = \gamma dF \quad (3.1)$$

Wird ein Volumenelement  $dV$  von einer Stelle mit den beiden Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  abgetragen ( $dV > 0$ ) oder angelagert ( $dV < 0$ ), dann ist

$$\frac{dG}{dV} = \gamma \frac{dF}{dV} = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.2)$$

Vom Material her gesehen wird eine konkave Krümmung negativ ( $r < 0$ ), eine konvexe Oberfläche, wie die einer Kugel, positiv ( $r > 0$ ) definiert.

Folgende Betrachtungen können angestellt werden:

a) Gleichung (3.2) entspricht formal einer Spannung und somit der Laplace - Gleichung.

$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.3)$$

Unter einer konkaven Oberfläche liegen Zugspannungen ( $\sigma < 0$ ) und unter einer konvexen Krümmung Druckspannungen vor ( $\sigma > 0$ ). Die durch Gleichung (3.3) definierten Spannungen erzeugen eine Änderung des chemischen Potentials in den durch die gekrümmte Oberfläche getrennten Phasen.

Für ein einphasiges System ist die obengenannte Potential-änderung:

$$\mu - \mu_0 = \sigma \Omega_0 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.4)$$

wobei  $\mu$  = Potential der Atome unter der gekrümmten Oberfläche.

$\mu_0$  = Potential der Atome unter der ebenen Oberfläche.

$\Omega_0$  = Molvolumen.

b) Aus Gleichung (3.3) ergibt sich mit

$$\mu - \mu_0 = RT \ln(p/p_0) \simeq RT \frac{p - p_0}{p_0} \quad (3.5)$$

$$p - p_0 = \gamma \frac{p_0 \Omega_0}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.6)$$

die Kelvin Gleichung für den Unterschied im Partialdruck über einer ebenen Oberfläche  $p_0$  und einer gekrümmten Oberfläche  $p$ , mit  $R$  = Gaskonstante und  $T$  = absolute Temperatur.

c) Mit

$$\mu - \mu_0 = RT \ln c/c_0 \approx RT \frac{c - c_0}{c_0} \quad (3.7)$$

ergibt sich aus Gleichung (3.4) die Gibbs-Thompson-Freundlich-Gleichung.

$$c - c_0 = \frac{\gamma c_0 \Omega_0}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.8)$$

welche den Leerstellenkonzentrationsunterschied unter einer gekrümmten Oberfläche  $c$  und einer ebenen Oberfläche  $c_0$  beschreibt.

Aufgrund der Spannung nach (3.4), des Dampfdruckunterschieds nach (3.6) bzw. des Leerstellengradienten nach (3.8) wird durch kooperative Materialbewegung, durch Dampftransport und Kondensation oder durch Diffusion Material in Bereiche stark konkaver Krümmung (also in die Gegend der Berührungszone zweier Teilchen) transportiert.

### 3.1.2. Sintermodelle

Die Geometrie eines Pulveraggregates ist äußerst komplex und kann nicht in einfacher Weise mit wenigen Parametern beschrieben werden. Daher sind Vereinfachungen notwendig, um eine modellmäßige Beschreibung der Sintervorgänge vornehmen zu können.

Weiterhin werden die Sintervorgänge konventionell in drei Sinterstadien (32) eingeteilt, nämlich:

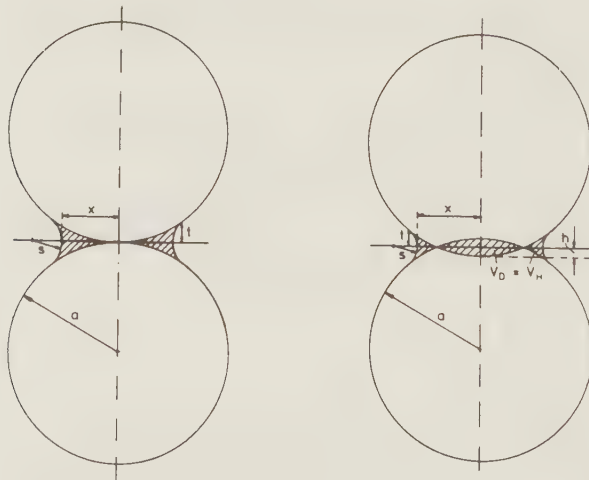
Der Anfangsbereich, wo innere Spannungen ausheilen und

Gitterfehler abgebaut werden. Die polykristallinen Teilchen wachsen zu Einkristallen zusammen. Die Einkristalle bilden untereinander Materialbrücken (Hälsen) aus. Die Poren liegen als offene Porosität vor.

Der Hauptbereich zeichnet sich dadurch aus, daß die Mittelpunkte der Kristallite sich annähern (Schwindung). Die Poren sind klein, kugelförmig und voneinander getrennt.

Im Spätbereich sind die Kristalliten im Vergleich zu den Poren sehr groß geworden. Es liegen nur geschlossene Poren vor und die Porosität ist sehr gering ( $\leq 5\%$ ).

Unerwünschte Phänomene wie das Riesenkornwachstum und parasitäres Porenwachstum können in diesem Sinterstadium auftreten.



a. Ohne Zentrumsannäherung      b. Mit Zentrumsannäherung

Abb. 3.1. Idealisieretes Zweiteilchenmodell

( $x$  = Halsradius,  $a$  = Teilchenradius,  $s$  = Halskrümmungsradius)

In seiner grundlegenden Arbeit(33) betrachtete Frenkel viskoses Fließen als Transportmechanismus für den Materialtransport zum Hals.

Anhand von Modellen aus zwei einfachen Körpern (zwei Kugeln, zwei Zylinder, Kugel-Platte und Zylinder-Platte) gelang es Kuczynski(34), eine analytische Beschreibung der Materialtransportmechanismen beim Sintern und ihre experimentelle Überprüfung vorzunehmen.

Zur Beschreibung des Halswachstums leitete Kuczynski folgende Gleichung ab

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \frac{F(T)}{a^m} t \quad (3.9)$$

wobei  $t$  = Sinterzeit,  $F(T)$  ist ein temperaturabhängiger Parameter und enthält materialabhängige Parameter wie Diffusionskoeffizient, Dampfdruck usw.  $x$  ist der Halsradius und  $a$  der Kugelradius.

Kuczynski (35) schlägt sechs Transportmechanismen vor, wobei  $m$  und  $n$  folgende Werte annehmen können, vgl. Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1. Halswachstumsmechanismen

| Mechanismus.                 | $m$ | $n$  |
|------------------------------|-----|------|
| Newtonsches viskoses Fließen | 2   | 1    |
| Viskoses Fließen             | $p$ | $2p$ |
| Verdampfung und Kondensation | 2   | 3    |
| Volumendiffusion             | 3   | 5    |
| Korngrenzendiffusion         | 4   | 6    |
| Oberflächendiffusion         | 4   | 7    |

Die Kuczynski-Gleichungen wurden unter der Annahme hergeleitet, daß nur ein einziger Transportmechanismus vorherrscht; sie gelten ferner für einfache geometrische Anordnungen, daher führt eine kritiklose Übertragung dieser Gleichungen auf das Sintern von reellen Pulvern meistens zu falschen Ergebnissen. Dennoch beschreiben die Beziehungen häufig die Halswachstumsgeschwindigkeit im Anfangsbereich des Sinterns bis zu einem Halsradius/Teilchenradius-Verhältnis  $x/a$  von 0.3 sehr gut (39).

Ashby (36) leistete einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Bedeutung der Transportmechanismen für das Verdichtungsverhalten von Pulveraggregaten.

In seinem Mehrteilchenmodell werden sechs Transportmechanismen für das Halswachstum, bei Abwesenheit eines äußeren Druckes, verantwortlich gemacht.

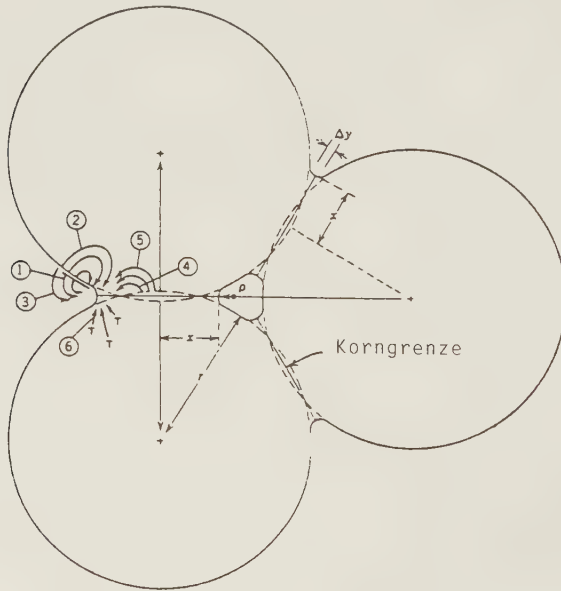


Abb. 3.2. Alternative Wege für den Materialtransport im Anfangsbereich des Sinterns

Für den Materialtransport gibt es Quellen und Senken. In Tabelle 3.2. sind die Transportmechanismen sowie die Quellen und Senken der Ashbysche Theorie dargestellt.

Tabelle 3.2. Materialtransportmechanismen nach Ashby

| Mechanismus | Transportmodus           | Materialquelle | Materialsenke |
|-------------|--------------------------|----------------|---------------|
| 1           | Oberflächendiffusion     | Oberfläche     | Hals          |
| 2           | Volumendiffusion         | Oberfläche     | Hals          |
| 3           | Verdampfung/Kondensation | Oberfläche     | Hals          |
| 4           | Korngrenzendiffusion     | Korngrenze     | Hals          |
| 5           | Volumendiffusion         | Korngrenze     | Hals          |
| 6           | Volumendiffusion         | Versetzungen   | Hals          |

Ashby betrachtet in seiner Arbeit "reine einphasige Systeme" und reine stöchiometrische Verbindungen", daher ist das viskose Fließen ausgeschlossen. Ferner wird diskutiert, daß das plastische Fließen einen vernachlässigbaren Beitrag zur Verdichtung leistet.

Alle sechs Mechanismen tragen zum Halswachstum bei, aber nicht alle verursachen eine Verdichtung. Für die Verdichtung muß sich der Abstand zwischen den Teilchenzentren verringern. Die Mechanismen, bei denen der Sitz der Materialquelle die Oberfläche ist, führen lediglich zu einer Abrundung des Halses. Nur die Mechanismen 4 bis 6 tragen zur Verdichtung eines Pulveraggregates bei.

Aus den Halswachstumsgleichungen gelang es Ashby, Sinterdiagramme zu konstruieren, mit deren Hilfe es möglich ist, bei vorgegebener Temperatur, Teilchengröße und Sinterhalsgröße, den dominierenden Mechanismus zu identifizieren und die Sintergeschwindigkeit abzulesen, die sich aufgrund aller einwirkenden Mechanismen ergibt.

Die Ashby-Diagramme wurden weiter von Mohan et. al. (37) untersucht und zu den sog. "Relative Contribution Diagrams" modifiziert, die zusätzliche Informationen liefern:

- Der relative Beitrag des vorherrschenden Mechanismus kann bestimmt werden.

- Es ist möglich vorherzusagen, unter welchen Umständen ein Mechanismus vorherrschen wird.
- Es kann bestimmt werden, ob der Übergang von einem Mechanismus zu einem anderen scharf oder allmählich ist.

Die Grundgleichungen für das Halswachstum müssen weiterentwickelt werden zu Gleichungen für Pulveraggregate, so daß die relative Schwindung  $\Delta L/L_0$  gemessen werden kann. Ableitungen von Coble, Beere, Johnson, Kuczynski, usw. haben zu Gleichungen geführt, die ein relatives Schrumpfung-Zeit-Gesetz beschreiben. Beispiel dafür ist die Schrumpfungsgleichung für Volumendiffusion von der Korngrenze zum Hals von Coble (38)

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{2 D_t \gamma_{sv} \Omega_0}{kT a^3} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (3.10)$$

wobei  $D$  der Tracer-Diffusionskoeffizient ist.

Erfolgt der Materialtransport mittels Korngrenzendiffusion von der Korngrenze zum Hals, so kann folgende Gleichung aufgestellt werden (39):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{50 D_b \gamma_{sv} \Omega_0 \delta}{7 kT a^4} t \right)^{0.31} \quad (3.11)$$

mit  $D_b$  = Korngrenzendiffusionskoeffizient und  $\delta$  = Dicke der Korngrenze.

Johnson (40) gelang es, eine Schrumpfungsgleichung abzuleiten, die es ermöglicht, den Volumen-, Korngrenzen- und Oberflächendiffusionskoeffizienten zu berechnen, wenn Dampftransport und plastisches Fließen vernachlässigbar sind.

$$\frac{x^3 R}{x + R \cos \alpha} \dot{\gamma} = \frac{2 \gamma_{sv} \Omega_0}{kT a^4} \left[ \frac{D_v A_v}{\pi x} + 2 D_b \delta \right] \quad (3.12)$$

wobei  $x = x/a$  (Halsradius/Teilchenradius)

|           |   |                                       |
|-----------|---|---------------------------------------|
| $R$       | = | $\{1/a$ (Halskrümmung/Teilchenradius) |
| $Y$       | = | $L/L_0$ (Länge/ursprüngliche Länge)   |
| $\dot{Y}$ | = | Schrumpfrate.                         |
| $A_v$     | = | Halsoberfläche.                       |
| $\gamma$  | = | Oberflächenenergie.                   |
| $k$       | = | Boltzmannsche Konstante.              |
| $T$       | = | absolute Temperatur.                  |
| $D_v$     | = | Volumendiffusionskoeffizient.         |
| $D_B$     | = | Korngrenzendiffusionskoeffizient      |
| $\beta$   | = | Korngrenze "Furche-Winkel".           |
| $\alpha$  | = | $1/2 (\pi - \beta)$                   |

Die Anwendung der oben beschriebenen quantitativen Gleichungen verlangt eine sorgfältige Auswahl des zu sinternden Systems. Das Pulver muß zunächst sorgfältig charakterisiert werden. Oft müssen Pulver mit einer engen Korngrößenverteilung vorliegen, wobei die einzelnen Teilchen möglichst kugelförmig sein sollen; erst dann können aus der Schrumpfrate Informationen über den Sintermechanismus und die entsprechenden Diffusionskoeffizienten gewonnen werden.

### 3.1.3. Überblick über phänomenologische Sintergleichungen

In der Sinterliteratur finden sich eine große Zahl von experimentellen Arbeiten, in denen die Schwindung bzw. Verdichtung als Funktion der Sinterdauer, Sintertemperatur und Ausgangsdichte durch einfache Potenz- und Exponentialfunktionen ausgedrückt werden.

Die phänomenologischen Sintergleichungen erleichtern das Aufsuchen der optimalen Preß- und Sinterbedingungen und ermöglichen eine übersichtlichere Darstellung der Sinterfähigkeit verschiedener Pulver gegenüber der Wiedergabe von Einzelwerten in Tabellen oder Diagrammen.

Eine Darstellung der phänomenologischen Sintergleichungen wird in den Arbeiten von Exner (31) und Exner und Petzow (41) ausführlich erörtert, einige davon werden hier wiedergegeben.

Die Kristallwachstumstheorien von Oel (42) und Tomandl (43) werden auch unter den phänomenologischen Betrachtungen der Sintervorgänge eingeordnet und hier kurz erläutert.

### 3.1.3.1. Die Sintergleichung von Tikkanen und Mäkipirtti

Anhand von experimentellen Beobachtungen der Verdichtung einer Schwermetalllegierung (91 Gew. % Wolfram, 6 Gew. % Nickel und 3 Gew. % Kupfer) schlug Mäkipirtti folgende Sintergleichung vor:

$$\frac{V_0 - V_s}{V_s - V_E} = (Ct)^n \quad (3.13)$$

mit  $V_0$  = Ausgangsvolumen,  $V_s$  = Volumen zur Zeit  $t$ ,  $V_E$  = Volumen des Festkörperanteils der Probe.

Gleichung (3.13) wurde von Tikkanen für die quantitative Beschreibung der Verdichtung beim Festkörpersintern verschiedener Metalle mit Erfolg herangezogen.

### 3.1.3.2. Das Gleichungssystem von Ivensen

Die Theorie von Ivensen basiert auf der empirischen Beobachtung, daß bei ideal isothermer Versuchsdurchführung und Vermeidung aller Störeinflüsse (wie Veränderung der chemischen Zusammensetzung beim Sintern oder eingeschlossene Gase), das Porenvolumen am Ende des Sintervorganges  $V_s$  dem Porenvolumen am Beginn des isothermen Sinterns  $V_0$  proportional ist. Die von Ivensen abgeleitete Gleichung lautet:

$$\frac{V_s}{V_0} = (k(t - t_0) + 1)^n \quad (3.14)$$

Die Gleichung enthält drei Parameter, wobei  $t_0$  durch Extrapolation der experimentellen Werte bestimmt wird.

### 3.1.3.3. Das rheologische Modell von Skorokhod

Skorokhod definiert eine effektive Viskosität, die linear vom Quadrat der kohärenten Gitterbezirke  $l$  abhängt. Weiterhin wird angesetzt, daß  $l$  proportional zur Sinterzeit ist. Mit beiden Annahmen leitet Skorokhod die Gleichung:

$$\frac{P}{P_0} = (1 + kt)^{-n} \quad \text{ab} \quad (3.15)$$

mit  $P$  = Porosität bei der Zeit  $t$ ,  $P_0$  = Porosität am Anfang des isothermischen Sinterns.

Die Konstanten  $k$  und  $n$  ergeben sich aus den physikalischen Konstanten der zugrundeliegenden Diffusionsprozesse, wobei Versetzungen oder Subkorn Grenzen als Leerstellen wirken.

### 3.1.3.4. Das Schrumpfungsmodell von Coble

Das Modell von Coble liefert eine lineare Beziehung zwischen der Porosität  $P$  und dem Logarithmus der Sinterdauer:

$$P = P_0 - C \ln (t/t_0) \quad (3.16)$$

$P_0$  ist die Porosität zum Zeitpunkt  $t_0$ , d.h. zu Beginn des isothermen Sinterns, in  $C$  sind neben der Porenzahl pro Korn alle materialspezifischen Konstanten (Oberflächenenergie, Diffusionskonstante, Atomvolumen, Geschwindigkeit des Kornwachstums) zusammengefaßt.

### 3.1.3.5. Die statistische Kristallwachstumstheorie von Oel und Tomandl

Zur Beschreibung von Sinternvorgängen werden in den meisten Sintertheorien Mittelwerte der Korn- oder Porengrößen betrachtet. Berücksichtigt man, daß die treibende Kraft für die Sinterprozesse die Oberflächenenergie ist, so hat die Kristallitgrößenverteilung einen wichtigen Einfluß auf das Kristallwachstum gesinterter Materialien.

Für zwei sich berührende Kugeln leitet Oel (42) die Gleichung ab:

$$\Delta g = 2\gamma V_m \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.17)$$

wobei  $g$  = Oberflächenenergieänderung,  $\gamma$  = Oberflächenenergie,  $V$  = Molvolumen und  $r_1, r_2$  = Kugelradien.

Berücksichtigt man nun, daß in einem polykristallinen Material ein Kristallit von mehreren Kristalliten verschiedener Radien umgeben ist und daß die Berührungsfläche endlich ist, so wird

$$\Delta g = \sum 2\gamma_i V_m \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right) \frac{f_i}{\sum f_i} \quad (3.18)$$

mit  $f_i$  = Berührungsfläche zwischen  $r_i$  und  $r$  und  $\sum f_i$  = Gesamtoberfläche der Kugel  $r$ .

Unter der Annahme, daß  $\gamma_i$  konstant ist, wird unter Berücksichtigung der Kristallitgrößenverteilung die Kristallwachstumsgeschwindigkeit

$$\frac{dr}{dt} = 2\gamma u_k V_m \left( \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r} \right) \quad (3.19)$$

Hierbei wurde von Oel der Materialtransportkoeffizient  $u_k$  eingeführt. Experimentelle Beobachtungen zeigen, daß die Kristallitgrößenverteilung durch eine logarithmische Gauß-funktion ausgedrückt werden kann:

$$W(r, t) = C(t) \exp \left[ -a^2 \left( \ln \frac{r}{r_0(t)} \right)^2 \right] \quad (3.20)$$

mit  $r_0$  = Maximalwert.

Da  $r_n$  eine Funktion von  $W$  ist, kommt Oel, durch Einführung von (3.20) in (3.19), zu

$$\frac{dr}{dt} = \left( 1 - \frac{3\pi}{2a} e^{-y^2} \left( 1 - \Phi(y) \right) \right) \frac{r}{r_0} \frac{dr_0}{dt} \quad (3.21)$$

als Kristallwachstumsgleichung, wobei

$y = a \ln(r/r_0) - (1/2a)$

$\Phi(y)$  = Errorfunktion.

$a$  = Parameter von  $\Phi$

Die Gültigkeit der Gleichung (3.21) wird anhand von Sinterbeispielen wie  $MgO$ ,  $ThO_2$  und VC belegt.

Da keine analytische Lösung von (3.21) bekannt ist, ist es erforderlich, durch rechnergestützte Berechnungen die Oelsche Theorie zu überprüfen.

Für den Fall des Festkörpersinterns gelang es Tomandl, ein Gleichungssystem abzuleiten, das es ermöglicht, die Kristallitwachstumsgeschwindigkeit zu bestimmen. Unter den Annahmen von Oel und mit  $C_k = 2 u_k \sqrt{V}$  kommt Tomandl zu

$$\frac{dr}{dt} = C_k \left[ \frac{\sum r_i}{\sum r_i^2} - \frac{1}{r} \right] \quad (3.22)$$

$r$  = Radius des betrachteten Kristallits.

$r_i$  = Radius eines umgebenden Kristallits.

Unter der Annahme, daß um alle Kugeln, die den Radius  $r$  haben, die gleiche Verteilung der  $r_i$  vorliegt und durch Einführung der Häufigkeitsverteilung  $p(r,t)$  für  $r_i$ , folgt

$$\frac{dr}{dt} = C_k \left[ \frac{1}{r_o(t)} - \frac{1}{r} \right] \quad (3.23)$$

$$\text{mit } r_o(t) = M_2/M_1 \quad (3.24)$$

$$\text{wobei } M_n = \int_0^\infty r^n p(r,t) dr \quad (\text{Momente}) \quad (3.25)$$

Ferner wird die Kontinuitätsgleichung herangezogen. Die endgültige Kristallwachstumsgleichung lautet:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + C_k \frac{\partial p}{\partial r} \left[ \frac{1}{r_o} - \frac{1}{r} \right] = C_k \frac{p}{r^2} \quad (3.26)$$

Die Kristallwachstumstheorie wurde von Tomandl erweitert für den Fall des Sinterns mit Zusätzen.

Die Funktion  $f(d)$  wird eingeführt, wobei  $d_m$  die Dicke des Zusatzschicht ist, und  $C_k$  wird

$$C_k = C_{k0} f(d) \quad (3.27)$$

$$f(d) = \begin{cases} \left[ 1 + \frac{d}{d_m} \right]^{-1} \\ \exp(-d/d_m) \end{cases} \quad (3.28)$$

wobei  $d_m$  = kritische Dicke.

### 3.2. Korrosionskinetik

Korrosions- und Auflösungsprozesse sind in der Keramik, der Glastechnologie, der Metallurgie usw. von großer technischer Bedeutung. Als Beispiele solcher Prozesse können das Auflösen von Gemengebestandteilen beim Glasschmelzen, der Angriff wässriger Lösungen auf Glasoberflächen, der Angriff feuerfester Steine durch Schlacken, Glasschmelzen oder Gase genannt werden.

Im folgenden soll unter Korrosion jede Art des Stoffaustausches zwischen festen Stoffen und Flüssigkeiten oder Gasen verstanden werden.

Cooper und Kingery (44,45,46) untersuchten die verschiedenen Arten der Korrosion anhand von Experimenten an Aluminiumoxid, Mullit, Anorthit und Siliciumdioxid im Kontakt mit Glasschmelzen.

Brückner (47,48), sowie Dunkl und Brückner (49) haben insbesondere die durch Grenzflächenkonvektion verursachte Korrosion untersucht und die daraus resultierenden Korrosionsprofile erörtert.

Die Wechselwirkungen zwischen Glasschmelze und keramischem Material sind sehr vielfältig und äußerst komplex, so daß die Beschreibung von Korrosionsprozessen besonders schwierig ist. Die Schwierigkeiten liegen in der großen Zahl von Variablen (Dichte, Konzentration, Porosität, Zähigkeit, Benetzung, Temperatur usw.) und in der Kinetik der zeitlich und räumlich gleichzeitig ablaufenden und sich gegenseitig beeinflussenden Elementarprozesse (Lösungsvermögen, Diffusion, Konvektion usw.)

Im folgenden werden anhand der von Frischat (50) und Brückner (48) aufgestellten Übersichtsartikeln die Elementarprozesse der Korrosion keramischer Stoffe im Kontakt mit Glasschmelzen vorgestellt.

### 3.2.1. Diffusion und Löslichkeit

Voraussetzung für die Korrosion fester Stoffe ist ihre Löslichkeit in der entsprechenden Flüssigkeit oder Schmelze. Reine Diffusion ohne Beteiligung von Konvektion oder chemischer Reaktion tritt in der Praxis selten auf. In Labor-experimenten zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten müssen daher besondere Maßnahmen getroffen werden, um solche störenden Vorgänge zu vermeiden oder ihren Einfluß genau zu charakterisieren.

Bei der Korrosion feuerfester oxidischer Werkstoffe durch Glasschmelzen ist die Diffusion der primäre Transportvorgang. Liegt ein Diffusionsproblem vor, so gelten die allgemein bekannten Differentialgleichungen in Form des ersten und zweiten Fickschen Gesetzes und ihre Lösungen unter Berücksichtigung der jeweiligen Geometrie und Grenzbedingungen. Für die Korrosion von Feuerfestmaterialien in Glasschmelzen ist eine wandernde Phasengrenze zu berücksichtigen. Wagner(51) berechnete den Fall, daß die Phasengrenze Feststoff-Flüssigkeit während der Diffusion mit  $t^{1/2}$  vorrückt und führte für die Ebene dieser Phasengrenze den Ansatz ein

$$\xi = 2\sqrt{D_2 t} \quad (3.29)$$

wobei  $\gamma$  = dimensionsloser Parameter.

$D_2$  = Diffusionskoeffizient in der Schmelze.  
(als konzentrationsunabhängig angenommen.)

$t$  = Diffusionszeit.

und gelangt zu folgender Lösung

$$c_{2,1} - c_{1,2} = \frac{c_{2,1} - c_{2,0}}{\gamma \sqrt{\pi} (1 + \operatorname{erf}(\gamma))} - \frac{c_{1,2} - c_{1,0}}{\gamma \sqrt{\pi} \frac{D_2}{D_1} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \gamma \left( \frac{D_2}{D_1} \right) \right\}}$$

mit  $c_{2,1} - c_{1,2}$  = Konzentrationssprung an der Phasengrenze.

$c_{1,0}, c_{2,0}$  = Anfangskonzentration in beiden Phasen.

$D_1$  = Diffusionskoeffizient in feuerfesten Material.  
(als konzentrationsunabhängig angenommen)

$c_{2,1}, c_{1,2}$  = Löslichkeitskonzentrationen für den feuerfesten Stoff in der Glasschmelze bzw. für Schmelze im Feuerfestenmaterial.

Gleichung (3.30) ist experimentell sehr schwierig nachzuprüfen, denn die Diffusionskoeffizienten sind im allgemeinen Fall konzentrationsabhängige Parameter, ferner bestehen der Festkörper und die Schmelze aus mehreren Komponenten, so daß jede einzelne Komponente unter Berücksichtigung der Modifizierung des Diffusions- und Löslichkeitsproblems durch die anderen Komponenten betrachtet werden muß. Somit liegt ein Problem vor, das überproportional mit der Anzahl der beteiligten Komponenten an Schwierigkeiten zunimmt.

### 3.2.2. Konvektive Diffusion

Die meisten Korrosions- und Lösungsvorgänge sind jedoch Transportvorgänge mit Diffusion unter gleichzeitiger Wirkung eines Strömungsfeldes. Die Wechselwirkung zwischen Diffusion und Konvektion bestimmt den Korrosionsverlauf in der Grenzschicht nahe der Festkörperoberfläche und damit die Korrosionsgeschwindigkeit. Unter Berücksichtigung der Konvektion muß die Diffe-

rentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes erweitert werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c - \vec{v} \operatorname{grad} c \quad (3.31)$$

zur Lösung von Gl. 3.31. werden folgende Voraussetzungen und Vereinfachungen eingeführt:

a) stationärer Zustand

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0, \text{ somit } D \operatorname{div} \operatorname{grad} c = \vec{v} \operatorname{grad} c$$

b) die Diffusion erfolgt senkrecht zur Strömungsrichtung der Konvektionsströmung

$$D \frac{\partial c}{\partial x^2} = v_y \frac{\partial c}{\partial y} \quad (3.32)$$

c) Einführung der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht

$$\delta_N = \frac{c_\infty}{\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}} \quad (3.33)$$

d) Einführung der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht für laminare Strömung

$$\delta_{Pr} = \frac{v}{\left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0}} \quad (3.34)$$

e) Aus der Ähnlichkeitstheorie folgt

$$\delta_N \approx \delta_{Pr}^{Pr-1/3} = \delta_{Pr} \left( \frac{v}{D} \right)^{-1/3} \quad (3.35)$$

wobei  $v$  = Strömungsgeschwindigkeit.

$Pr = v/D$  Prandtlsche Kennzahl.

$v = \mu/\rho$  kinematische Viskosität.

$D$  = geschwindigkeitsbestimmender Diffusionskoeffizient.

Je nachdem, welche Korrosionsbedingungen vorliegen und welcher Zusammenhang zwischen Nernstscher-Diffusionsschicht und Konvektion besteht, ist in die Noyes-Nernst-Gleichung einzusetzen, um daraus die Korrosionsgeschwindigkeit pro Flächen- und Zeiteinheit zu erhalten.

$$j = \frac{1}{F} \frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta_N} (c_s - c_\infty) \quad (3.36)$$

- wobei  $j$  = Korrosionsgeschwindigkeit.  
 $F$  = korrodierte Fläche.  
 $c_s$  = Sättigungskonzentration an der Phasengrenze.  
 $c_\infty$  = Konzentration der betrachteten Komponente in der Schmelze bei genügender Entfernung von der Phasengrenze.  
 $D$  = Diffusionskoeffizient für die betrachtete, meist langsamste Diffusionskomponente.

### 3.2.3. Freie Dichtekonvektion

Konvektionserscheinungen, die nur durch Schwerkraft und Dichteunterschiede hervorgerufen werden, werden mit freier Dichtekonvektion bezeichnet. Dichteänderungen können durch reine Konzentrations- und Temperaturunterschiede erzeugt werden.

#### 3.2.3.1. Konzentrationsbedingte Dichtekonvektion

Sie ist direkt mit dem Auflösungsvorgang des feuerfesten Materials in der Glasschmelze verbunden. Die gelösten Anteile erzeugen lokal eine geringere (z.B.  $\text{SiO}_2$ ) oder höhere Dichte (z.B.  $\text{ZrO}_2$ ) und somit Konvektionsströmungen, die an der Grenzfläche Feuerfestmaterial/Schmelze aufsteigen oder absinken.

Die maßgebende Kennzahl zur Beschreibung solcher Vorgänge ist die Grashof-Zahl.

$$\text{Gr} = l^3 g (\rho - \rho_0) / (\nu^2 \rho_0) \quad (3.37)$$

- wobei  $l$  = vertikale Länge des feuerfesten Materials.  
 $\rho$  = Dichte der mit feuerfestem Material beladenen Glasschmelze.  
 $\rho_0$  = Dichte der reinen Glasschmelze.  
 $g$  = Erdbeschleunigung.

Für die allgemeine Korrosionsgleichung (3.36) gilt

$$\delta_N = 1,83 \cdot l \cdot Gr^{-1/4} \cdot Pr^{-1/4} \quad (3.38)$$

### 3.2.3.2. Thermischbedingte Dichtekonvektion

In diesem Fall muß der Ausdruck  $\rho/\rho_0$  in der Grashof-Zahl (Gl. 3.37) durch  $3(l\Delta T)$  ersetzt werden. Somit wird

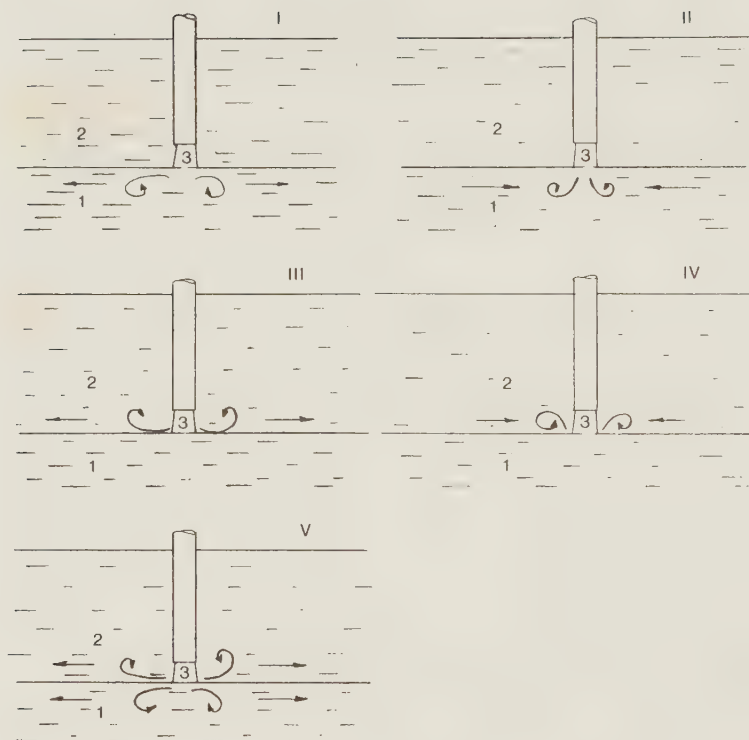
$$\delta_N = 1,39 \cdot l^{1/4} \cdot \left( \frac{V \cdot D}{g \alpha \Delta T} \right)^{1/4} \quad (3.39)$$

wobei  $\alpha$  = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient.  
 $\Delta T$  = Temperaturunterschied an der Grenzfläche.

### 3.2.3.3. Grenzflächenkonvektion

Die Grenzflächenkonvektion ist eine besondere Art der freien Konvektion. Sie tritt dann auf, wenn drei Stoffe aneinandergrenzen, was sowohl an einer Dreiphasen- als auch an einer Dreistoffgrenze möglich ist. Liegt teilweise oder vollständige Mischbarkeit der Stoffe ineinander vor, so ist den Grenzflächenenergien Gelegenheit zum Ausgleich gegeben. Damit wird eine Flüssigkeitsbewegung induziert, die zur Verringerung der Nernstschen-Diffusionsschichtdicke an einer Grenzfläche und damit zu einer Vergrößerung des Stoffaustausches führt.

Brückner (47) hat die auf Grund der Grenzflächenkonvektion auftretenden Spreitungs- und Wirbelphänomene systematisiert und zeigte die in Abb. 3.2.1. dargestellten Möglichkeiten auf.



I bis V : Flüssigkeit 1 mit 2 nicht mischbar

I bis IV: Flüssigkeit 3 mit 1 mischbar,  
3 mit 2 nicht mischbar

V : Flüssigkeit 3 mit 1 und 2 mischbar

Abb. 3.2.1. Variationsmöglichkeiten der Spreitungs- und Wirbelerscheinungen an zweiphasigen Dreistoffgrenzen mischbarer und partiell mischbarer Flüssigkeiten

### 3.2.4. Erzwungene Konvektion

Die wichtigsten geometrischen Anordnungen zur Bestimmung der Korrosionsraten bei der erzwungenen Konvektion wurden von Brückner zusammengefaßt (48) und erörtert:

#### 3.2.4.1. Tangential angeströmte ebene Platte

In diesem Fall gilt:

$$\delta_{pr} = 1 \operatorname{Re}^{-1/2} \quad (3.40)$$

mit  $\operatorname{Re} = l v_{\infty} / \nu$  (Reynoldszahl), für die längs angeströmte Platte.

#### 3.2.4.2. Rotierender Zylinder

Es gilt

$$\delta_{pr} = 12,64 d \operatorname{Re}^{-0.7} \quad (3.41)$$

mit  $\operatorname{Re} = d^2 \pi n / (60 \nu)$  für die Mantelfläche des rotierenden Zylinders, wobei  $n$  die Drehzahl ist.

#### 3.2.2.3. Rotierende Scheibe

In diesem Fall gilt:

$$\delta_{pr} = 1,62 \sqrt{\nu / \omega} \quad (3.42)$$

mit  $\omega$  = Winkelgeschwindigkeit.

Diese Prandtl-Zahl gilt auch für die Stirnfläche rotierender zylindrischer Proben.

Für die Nernstsche Diffusionsschichtdicke gilt

$$\delta_N = 0,5 \delta_{pr} \operatorname{Pr}^{-1/3} \quad (3.43)$$

#### 4. EXPERIMENTELLES

##### 4.1. Sinterversuche

Das Sintern ist der wesentliche technologische Prozeß zur Herstellung keramischer Produkte. Zur Herstellung dichter Keramiken auf Zirkondioxid-Basis sind, bei handelsüblichen Pulvern als Ausgangsstoffen, Sintertemperaturen über 1800 °C notwendig (52). Um die Sintertemperatur von  $ZrO_2$  herabsetzen zu können, sind drei technische Wege möglich:

- a) Verwendung eines feinen, homogenen sinteraktiven Pulvers. (53 bis 57)
- b) Verwendung von Sinterhilfsmitteln. (58 bis 65)
- c) Anwendung eines modifizierten Brennprozesses wie z.B. Heißpressen.

Um den Einfluß verschiedener verfahrenstechnischer Schritte sowie die Wirkung von Sinterhilfsmitteln auf das Sinterverhalten von stabilisiertem  $ZrO_2$  experimentell erfassen zu können, werden  $ZrO_2$ -Pulver nach herkömmlichen und chemischen Methoden hergestellt und daraus Keramiken gesintert.

##### 4.1.1. Pulverherstellung

##### 4.1.1.1. Herstellung von kubisch stabilisiertem $ZrO_2$ aus handelsüblichen Pulvern

Zur Herstellung von keramischen Massen auf  $ZrO_2$ -Basis wurden folgende Pulver ausgewählt.

$ZrO_2$  : Merck 8914, wasserfrei, 2%  $HfO_2$ .

$Y_2O_3$  : Ventron 87829, 99,99 % Reinheit.

$Al_2O_3$  : Alcoa 16, mittlere Korngröße  $\leq 0,65 \mu m$

Um eine möglichst gute Vermischung der einzelnen Pulver miteinander zu erhalten, wurde die Pulvermenge in eine 1l-Weithalsflasche eingefüllt und zusammen mit Mahlkugeln aus 99,5 %-R  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von ca. 10 mm. Durchmesser in ca. 200 ml. Isopropanol (Merck 9634) verschieden lange Zeiten auf einem Walzenstuhl vermischt und gemahlen. Ein Mischungs- und Mahleffekt entsteht, wenn sich bei der Rotation die Längsachse der Flasche in einem Winkel von  $30^\circ$  zur Drehachse befindet.

Bei Vorversuchen wurde ein Abrieb der Mahlkörper beobachtet, der zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung des Pulvers führt. Um diesen Effekt erfassen zu können, wurden Pulver verschiedener Zusammensetzung hergestellt und nach 120 Stunden Mahl- und Vermischungszeit die Masseverluste der Mahlkörper bestimmt.

Tabelle 4.1. Pulverzusammensetzungen für die Mahlversuche

| Bezeichnung | $\text{ZrO}_2$<br>Mol % | $\text{Y}_2\text{O}_3$<br>Mol % | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>Mol % |
|-------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1           | 92                      | 8                               | 0                                |
| 2           | 90                      | 10                              | 0                                |
| 3           | 88                      | 12                              | 0                                |
| 4           | 90                      | 8                               | 2                                |
| 5           | 88                      | 8                               | 4                                |

Nach einem Mahlvorgang von 120 Stunden wurden die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln in Isopropanol gewaschen, bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet und danach abgewogen. Durch Vergleich des Anfangs- und Endgewichtes wurden die Masseverluste bestimmt.

Trägt man das Mahlkörpergewicht als Funktion der Mahldauer auf, so ergibt sich eine Gerade, die die Masseverluste darstellt.

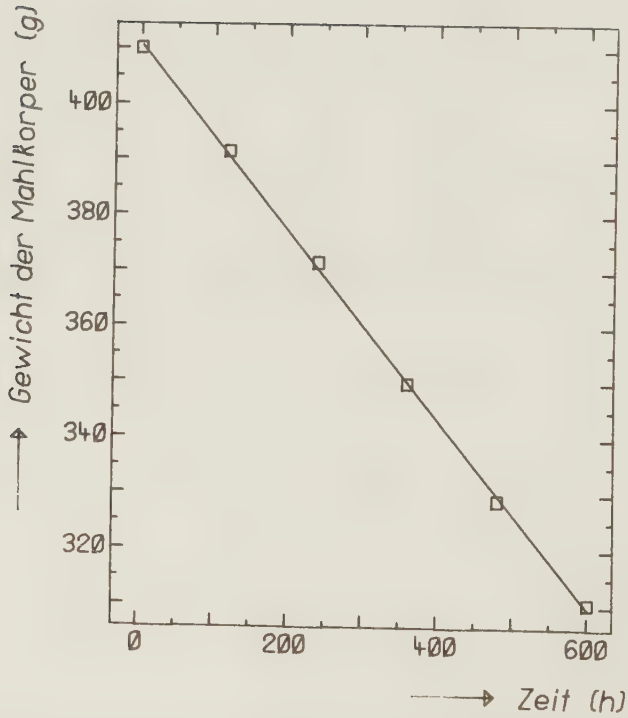


Abb. 4.1. Masseverluste der Mahlkörper

Aufgrund der Masseverluste der Mahlkörper tritt eine Änderung der Pulverzusammensetzung auf.

Tabelle 4.2. Neue Zusammensetzung der Pulver aufgrund des Abriebes der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln

| Bezeichnung | $\text{ZrO}_2$<br>Mol % | $\text{Y}_2\text{O}_3$<br>Mol % | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>Mol % |
|-------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1           | 67,93                   | 5,90                            | 26,17                            |
| 2           | 65,21                   | 7,21                            | 27,55                            |
| 3           | 62,35                   | 8,50                            | 29,15                            |
| 4           | 58,67                   | 5,22                            | 36,11                            |
| 5           | 60,49                   | 5,50                            | 34,01                            |

Außer dem oben beschriebenen Effekt wurden unter dem Raster-  
elektronenmikroskop Pulverproben beobachtet, wobei fest-  
gestellt wurde, daß die aus dem Abrieb entstandenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  
Teilchen eine Länge von bis 30  $\mu\text{m}$  aufwiesen. Solche Teilchen  
erzeugten eine starke Inhomogenität im Pulver.

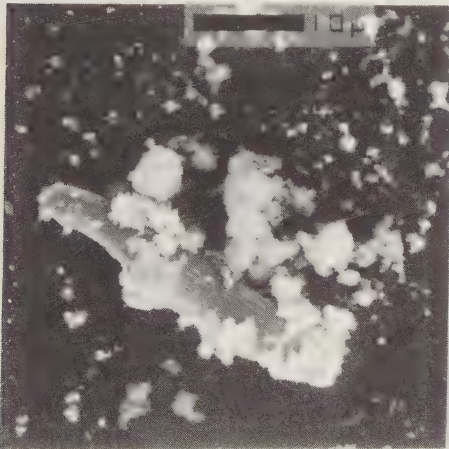


Abb. 4.2.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen, das  
aus dem Abrieb von  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln  
entstammt

Wegen der durch diese Mischungs- und Mahlverfahren verursachten Veränderungen der Pulverzusammensetzung und der Morphologie der entstandenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen, wurde versucht, ein anderes Mischungsverfahren einzusetzen, um die  $\text{ZrO}_2$ -Massen herzustellen.

Ein gegenüber der vorherigen Mischmethode verbessertes Mischungsverfahren bietet das zu diesem Zweck entwickelte Suspension-Vermischungsverfahren (S.V.V.).

Die S.V.V.-Technik besteht darin, daß die keramischen Pulver in einer Isopropanol-Suspension naßgemischt werden. Der Mischeffekt wird durch starkes Rühren erzielt. Während des Rührens wird durch Wärmezuführung und leichte Unterdruckeinwirkung das Isopropanol verdampft, so daß am Ende des Mischens ein Schlicker vorliegt, der durch weitere Trocknung zu einem keramischen Pulver wird.

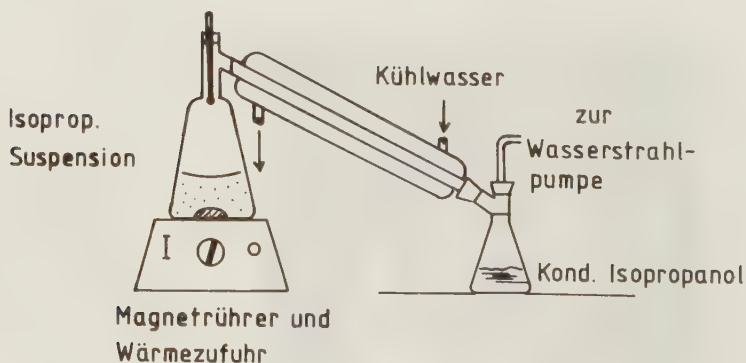


Abb.4.2. Mischung von keramischen Pulvern in einer Isopropanol-Suspension

Die S.V.V.-Technik eignet sich zur Mischung kleinerer Pulvermengen. Durch den Unterdruck wird erreicht, daß der Siedepunkt von Isopropanol (82.4 °C bei 1 atm.) erniedrigt wird und die Verdampfung ohne Sieden der Suspension erfolgt.

#### 4.1.1.2. Herstellung von kubisch stabilisiertem $\text{ZrO}_2$ -Pulver mittels eines chemischen Verfahrens

Die Herstellung keramischer Pulver durch naßchemische Methoden wurde oft angewandt, um  $\text{ZrO}_2$ -Pulver zu erzeugen (50, 51,52). Das Sol-Gel-Verfahren wurde in dieser Arbeit angewandt, um aus  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Merck 8917) und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Ventron 87829) eine Serie von  $\text{ZrO}_2$ -Pulvern mit 6 bis 21 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  herzustellen. Das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wurde in heißer konzentrierter Salpetersäure und das  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  im destillierten Wasser aufgelöst. Beide Komponenten wurden sodann im entsprechenden Verhältnis zu einer gemeinsamen Wasserlösung gebracht. Zur Erzeugung des Gels wurde folgende Versuchsanordnung gebaut:

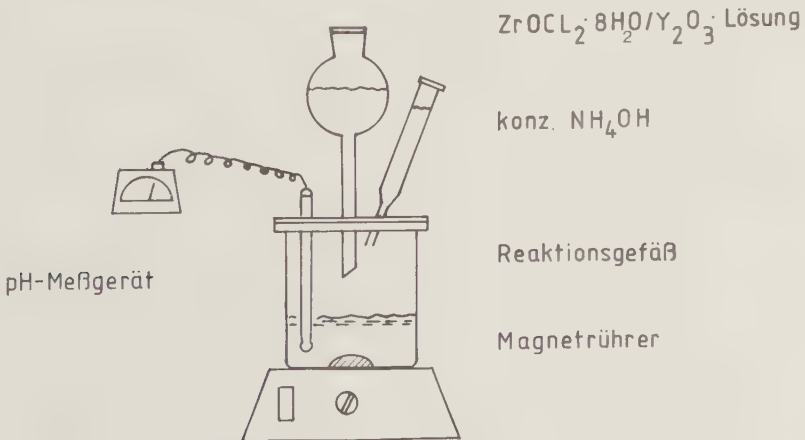
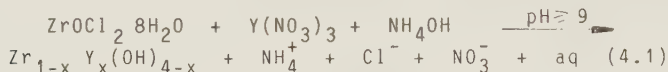
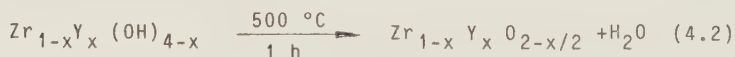


Abb. 4.4. Herstellung von Zr-Y-Gelen

Die gemeinsame Lösung wurde tropfenweise und unter ständigem Rühren zu einem Überschuß an konzentriertem Ammoniumhydroxid gegeben, wobei der pH-Wert ständig zwischen 9 und 10 gehalten wurde. Folgende chemische Reaktion findet statt:



Das so entstandene Zr-Y-Hydroxid war ein gelartiger Niederschlag, der von der Restlösung getrennt werden mußte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und erneut abfiltriert. Da bekanntlich (66) die  $\text{Cl}^-$ -Ionen eine negative Auswirkung auf das Sinterverhalten der Pulver besitzen, wurde mit Hilfe von Silbernitrat auf  $\text{Cl}^-$  nachgetestet, bis visuell kein Niederschlag von  $\text{AgCl}$  mehr erkennbar war. Zuletzt wurde das Gel mit Aceton überschichtet und mit Ultraschall behandelt. Dieser Schritt hatte den Zweck, die Sinterfähigkeit der Pulver zu verbessern, indem die entstandenen Agglomerate zerstört wurden. Die Gele wurden dann 50 Stunden bei 60 °C getrocknet. Anschließend wurden die Pulver bei 500 °C calciniert, wobei folgende Reaktion stattfand:



Aus dem Gel entstand dann kubisch stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$ . Mit dem oben beschriebenen Sol-Gel-Verfahren wurden Pulver mit 6, 9, 12, 15, 18 und 21 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  hergestellt.

#### 4.1.1.3. Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigem $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Pulver mittels eines halbchemischen Verfahrens

Zur Herstellung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Pulvers wurde ein halbchemisches Verfahren angewandt. Ein Pulver der chemischen Zusammensetzung 87 Mol %  $\text{ZrO}_2$  (M.E.L. E 16, mittlere Korngröße: 1,6 - 2,0  $\mu\text{m}$ ), 9 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Ventron 87829) und

4 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde produziert.

Dazu wurde ein Schlicker aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck 1063) und destilliertem Wasser hergestellt.

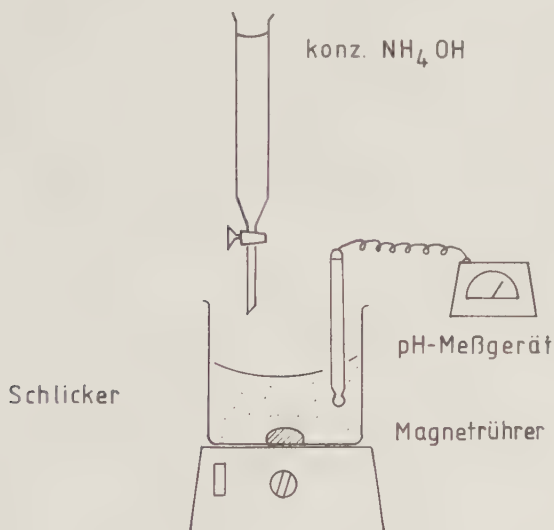


Abb. 4.6. Schlickerverfahren zur Herstellung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigem  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Pulver

Mit einem Magnetrührer wurde der Schlicker mehrere Stunden vermischt, danach wurde bei laufendem Rührer mit konzentrierter Ammoniaklösung der Schlicker bis pH 7 neutralisiert, damit das Al-Nitrat zu Al-Hydroxid umgewandelt wird. Ferner wird das in der leicht sauren Lösung aufgelöste  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wieder präzipitiert.



Der neutralisierte Schlicker wurde 24 Stunden bei 100 °C getrocknet und anschließend bei 1100 °C calciniert.



#### 4.1.2. Isostatisches Pressen

Soll aus einer Pulvermischung ein Festkörper hergestellt werden, so bedient man sich eines Pressverfahrens.

Technisch realisierbar sind das zweiseitige Pressen oder das allseitige, das sogenannte isostatische Pressen.

Um Preßkörper aus Mischungen von  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  herzustellen, wurde das isostatische Pressen angewandt.

Zur Charakterisierung der Preßlinge wurde die Gründichte herangezogen; sie wurde nach der Auftriebmethode bestimmt. Dazu wurden die Preßlinge erst trocken gewogen, dann mit destilliertem Wasser getränkt, um die offenen Poren mit Wasser zu füllen. Danach wurden die Preßlinge sowohl an der Luft als auch unter Wasser gewogen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte wurden anschließend zur Bestimmung der Gründichte in folgende Formel eingesetzt:

$$\rho_{\text{Pressling}} = \frac{m_{\text{tr}}}{m_1 \cdot m_{\text{fl}}} \rho_{\text{fl}} \quad (4.5)$$

wobei  $\rho_{\text{Pressling}}$  = Dichte des Preßlings.

$m_{\text{tr}}$  = Trockenmasse des Preßkörpers.

$m_1$  = Masse des Preßkörpers an Luft.  
(offene Poren mit Wasser gefüllt)

$\rho_{\text{fl}}$  = Dichte des Wassers.

Da die auf diese Weise erreichte Gründichte ein Maximum von ca. 63 % der theoretischen Dichte von 8 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dotiertem  $\text{ZrO}_2$  ( $\rho_{\text{theo}} = 5980 \text{ Kg/m}^3$ ) zeigte, wurde versucht, mittels

Evakuieren der in der Preßform enthaltenen Luft, die Gründichte zu erhöhen. Dafür wurde folgendes Verfahren entwickelt: Die Pulvermischung wurde in eine aus elastischen Kautschuk angefertigte Preßform gefüllt und die Unterseite des Deckels mit Siliconpaste belegt. Dieses offene System wurde in einen Exsikator gebracht und die enthaltene Luft mittels einer Vakuumpumpe entfernt. In diesem Zustand wurde die Form mit Hilfe eines beweglichen Stößels dicht geschlossen. Öffnet man das Exsikatorventil schlagartig, so entsteht in der Kautschukform Unterdruck und im Exsikator Überdruck. Aufgrund des Druckunterschiedes und der an der Unterseite des Deckels aufgetragenen Siliconpaste wird die Form versiegelt.

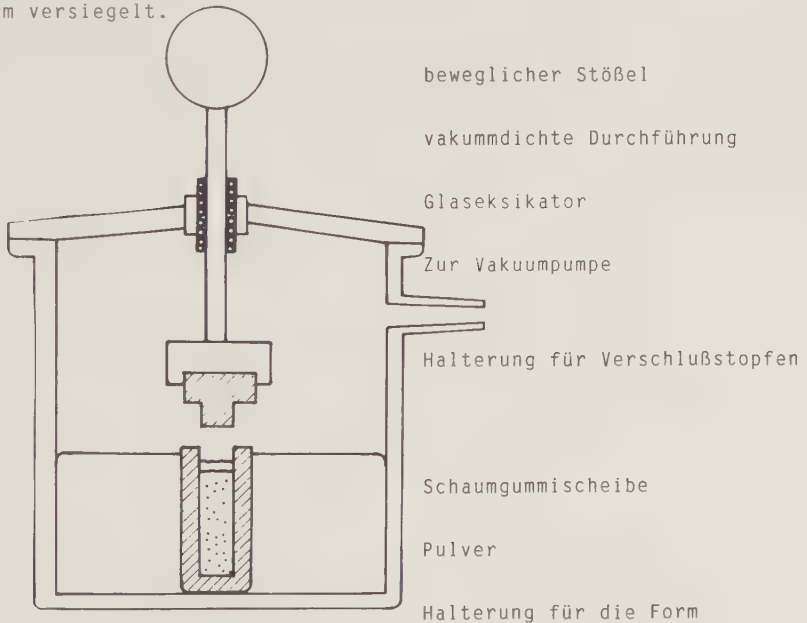


Abb. 4.7. Vorevakuierungsgefäß für das Vakuumpreßverfahren

Um den Einfluß des Vorvakuums auf die Gründichte zu untersuchen, wurden die Formen mit den gleichen Pulvermengen gefüllt, und sowohl evakuiert als auch nicht evakuiert isostatisch verpreßt. Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Einfüllldichten durchgeführt.

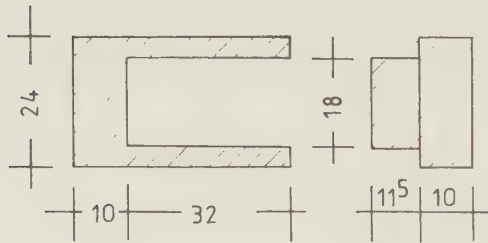


Abb. 4.8. Abmessungen der Kautschukform (in mm)

Die Einfüllldichte (EFD) wurde definiert als

$$\text{EFD} = \frac{\text{Eingewogene Pulvermenge}}{\text{Volumen der Kautschukform}} \quad (4.6)$$

Alle Preßversuche wurden bei gleichem Druck, nämlich dem maximalen Druck von 479 MPa, durchgeführt. Der Druck wurde langsam aufgebaut und beim Maximaldruck eine Minute gehalten. Der Druck wurde ebenfalls langsam reduziert. Die Ergebnisse der Preßversuche sind in Abb.4.8 dargestellt.

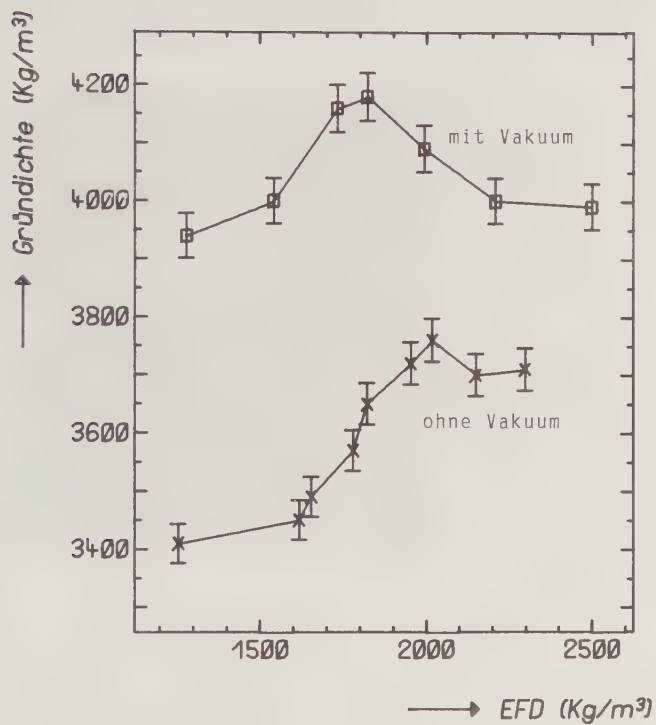


Abb. 4.8. Erhöhung der Grunddichte durch Anwendung von Vorvakuum

#### 4.1.3. Sintern von einem 8 Mol % $\text{Y}_2\text{O}_3$ stabilisiertem $\text{ZrO}_2$

Entsprechend Abb. 4.10. liegt im Zweistoffsystem  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  die maximale elektrische Leitfähigkeit bei einem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalt von ca. 8 Mol % . Daher wurden zunächst Sinterkörper dieser Zusammensetzung hergestellt.

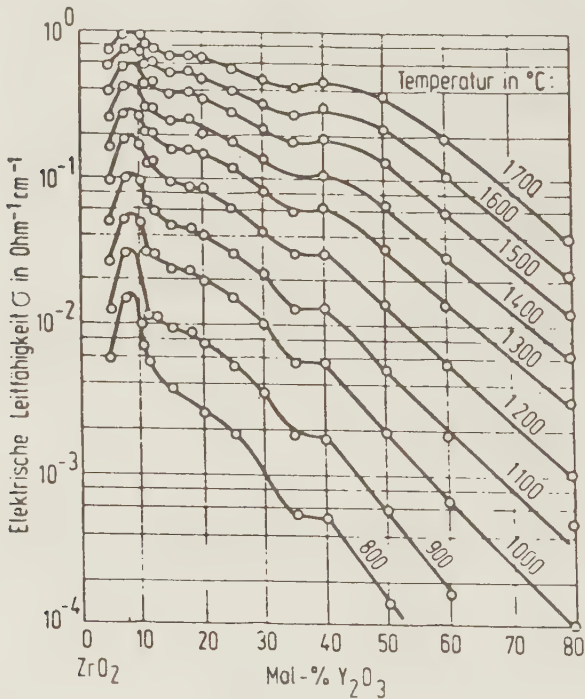


Abb. 4.9. Elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -dotiertem  $\text{ZrO}_2$  als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung (27)

Zu diesem Zweck wurde ein 8 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vorstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (SC10Y8 von MEL., mittlere Korngröße 2-3  $\mu\text{m}$ , spezifische Oberfläche nach Ströhlein  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Dieses Pulver

wurde in einer dünnen Acetonsuspension unter Ultraschall behandelt. Ein Tropfen der Suspension wurde auf ein Deckglas gebracht, mit Kohle beschichtet und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.



Abb. 4.10.  
Rasteraufnahme des  
SC10Y8-Pulvers

Wird das SC10Y8-Pulver unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, so stellt man fest, daß es aus Agglomeraten der Größe 2-3  $\mu\text{m}$  besteht. Die einzelnen Körner zeigen jedoch eine Korngröße von etwa 0,25-0,50  $\mu\text{m}$ .

Um das Sinterverhalten des SC10Y8-Pulver zu erfassen, wurde sein Schwindungs- und Verdichtungsverhalten bei 1700 °C und Haltezeiten von 0,25 bis 8 Stunden untersucht. Die Preßlinge wurden nach dem Vakuumpreßverfahren (s. 4.1.2) hergestellt und die Gründichte betrug 4000 bis 4200  $\text{Kg/m}^3$ . Aus den Grünlingen wurden Tabletten mit einer Dicke von 2 mm unter Isopropanol naßgesägt und 24 Stunden bei 60 °C getrocknet. Die Proben wurden sodann auf eine Pt-Unterlage gelegt

und gesintert (Naberofen HT 17). Soweit möglich, wurde die Temperatur über ein EL-18-Thermoelement in der Nähe der Proben gemessen. Die Aufheiz- sowie die Abkühlgeschwindigkeit betrug  $200\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ .

Vor und nach dem Sintern wurde der Durchmesser der Proben mit einer Mikrometerschraube gemessen und die Schwindung bestimmt. Die Dichte wurde nach der Auftriebsmethode in Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Sinterversuches sind im Abb 4.11 und 4.12 dargestellt.

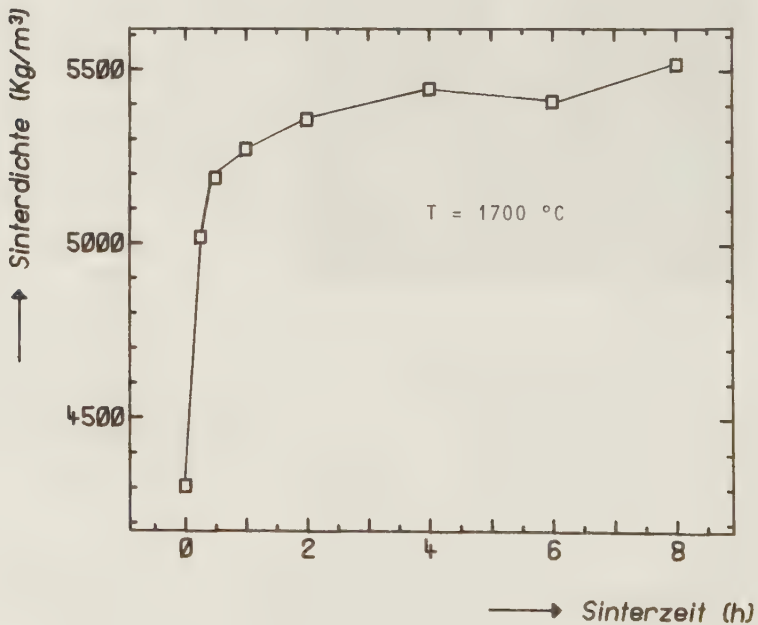


Abb. 4.11. Verdichtungsverhalten des SC10Y8-Pulvers

Die Schwindung wurde als

$$S = \frac{D - D_0}{D_0} \quad (4.7)$$

definiert, mit  $D_0$  = Anfangsdurchmesser und  $D$  = Durchmesser nach dem Sintern.

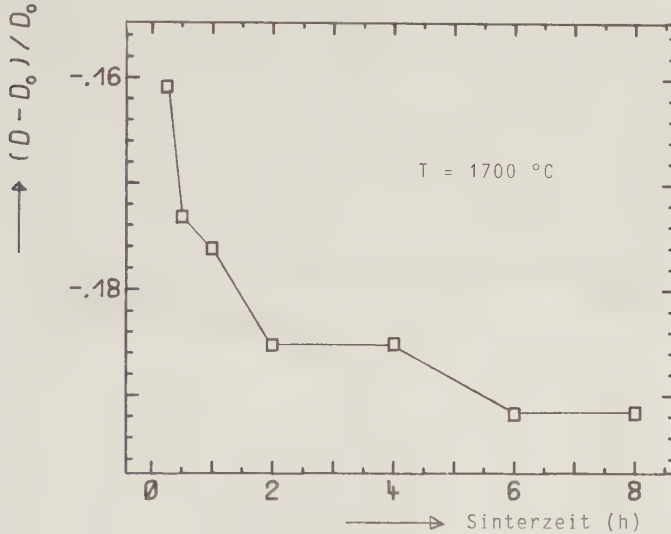


Abb. 4.12. Schwindungsverhalten des SC10Y8-Pulvers bei  $1700 \text{ } ^\circ\text{C}$

Da die mit dem SC10Y8-Pulver erreichte maximale Dichte bei 92 % der theoretischen Dichte ( $\rho_{\text{theo.}} = 5980 \text{ Kg/m}^3$ ) lag, wurde vermutet, daß der Sinterkörper noch eine hohe Porosität besitzte, die die Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen stark beeinträchtigen könnte, Aus diesem Grunde wurde versucht alle vorher beschriebenen Verbesserungen bei den Verfahrensschritten (Mischen, Pressen) voll auszunutzen, um dichtere Materialien herzustellen.

#### 4.1.4. Einfluß der Gründichte auf die Sinterdichte

Das Vakuumpreßverfahren bietet die Möglichkeit Preßlinge mit einer relativ hohen Gründichte herzustellen. Betrachtet man auch die ohne Vorvakuum hergestellten Preßlinge, so können Grünlinge der Dichte 3400 bis 4200  $\text{Kg/m}^3$  erhalten werden, um somit den Einfluß der Gründichte auf die Sinterdichte zu erfassen.

Es wurde eine Pulvermischung (870904) der Zusammensetzung 87 Mol %  $\text{ZrO}_2$  (Merck 8914, 2%  $\text{HfO}_2$ , wasserfrei), 9 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Ventron 87829, 99,99 % R) und 4 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alcoa 16, mittlere Korngröße 0,65  $\mu\text{m}$ ) untersucht. Die Korngrößenverteilung wie in Abb. 4.13. dargestellt.

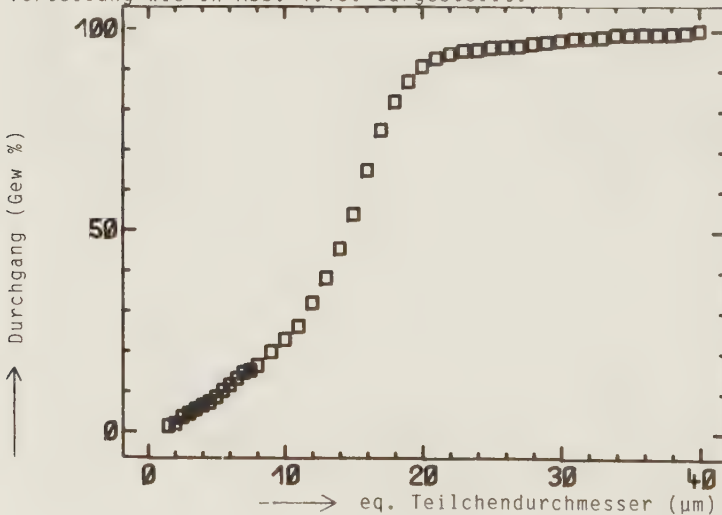


Abb. 4.13. Korngrößenverteilung der Pulvermischung 870904

Die abgewogenen Pulvermengen wurden in Isopropanol suspendiert, und danach bei 60 °C 48 Stunden getrocknet. Preßlinge der Dichte 3400 bis 3800  $\text{Kg/m}^3$  wurden ohne Vorvakuum hergestellt. Die Preßlinge höherer Dichte wurden nach dem Vakuumpreßverfahren hergestellt.

Die Sinterversuche wurden bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Haltezeit von 1,2 bzw. 12 h durchgeführt. Trägt man die Sinter- gegen die Gründichte auf, so ergibt sich, daß bei einer Sinterzeit von 1,2 h die Sinterdichte von 4500 bis 5000  $\text{Kg/m}^3$  variiert. Bei der längeren Haltezeit von 12 h ist der Einfluß der Grün- auf die Sinterdichte ab 3500  $\text{Kg/m}^3$  kleiner als bei einer Haltezeit von 1,2 h.

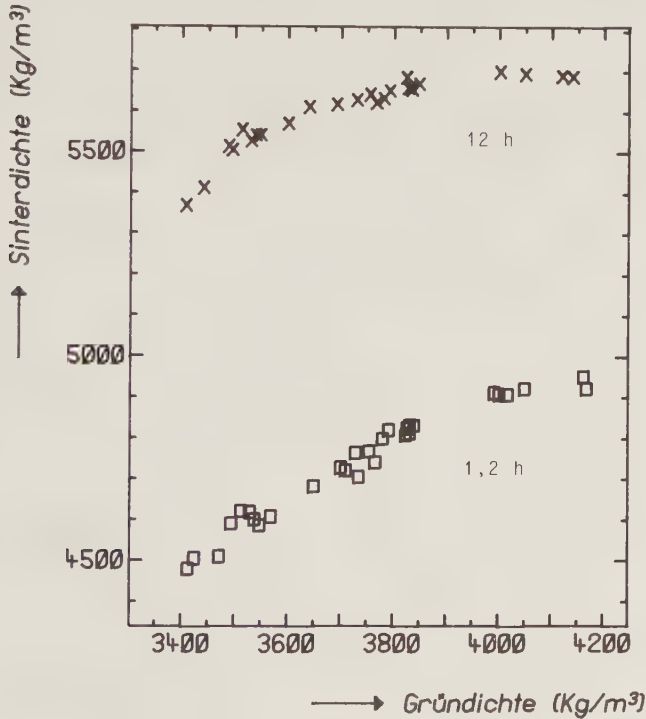


Abb. 4.14. Sinterdichte als Funktion der Gründichte

#### 4.1.5. Einfluß des $Y_2O_3$ -Gehalts auf das Sinterverhalten von $ZrO_2$

Das Sinterverhalten von  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  wird durch den  $Y_2O_3$ -Gehalt beeinflusst. So hat Wu (58) experimentell festgestellt, daß bei einem nach dem Gel-Verfahren hergestellten  $ZrO_2$ -Pulver, das bei 1200 °C und unter einem Druck von 20 MPa heißgepreßt wurde, die maximale Verdichtungsrate bei 7 Mol %  $Y_2O_3$  auftritt und  $2,0 \times 10^{-3} \text{ Mg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  beträgt.

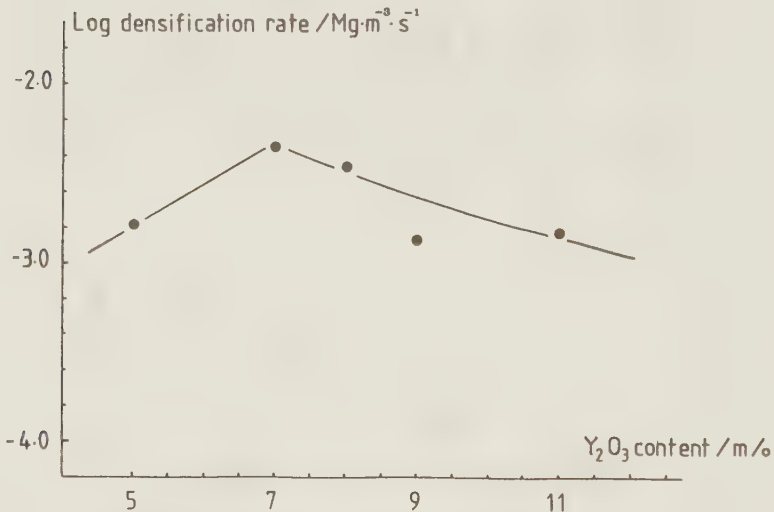


Abb. 4.15. Verdichtungsrate von  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  (nach 58)

Im Hinblick auf die Herstellung von Sauerstoffsensoren für den Einsatz in Glasschmelzen interessiert, bei welchem  $Y_2O_3$ -Gehalt die höchste Dichte und damit die niedrigste Porosität erreicht werden kann.

Eine Reihe von  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  Pulvermischungen wurde nach dem Suspensionsverfahren (2,5 bis 20 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) und nach dem Gelverfahren (6 bis 21 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) hergestellt, um den Einfluß des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehaltes auf die Sinterdichte zu bestimmen.

Die nach dem Suspensionsverfahren hergestellten Pulver bestehen aus monoklinem  $\text{ZrO}_2$  und kubischem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Nach dem Pressen und Trocknen wurden die Proben bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Haltezeit von 6 h gesintert.

Die nach dem Gelverfahren hergestellten Pulver bestehen bereits aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -kubisch stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  und wurden bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Haltezeit von 4 bzw. 6 h gesintert.

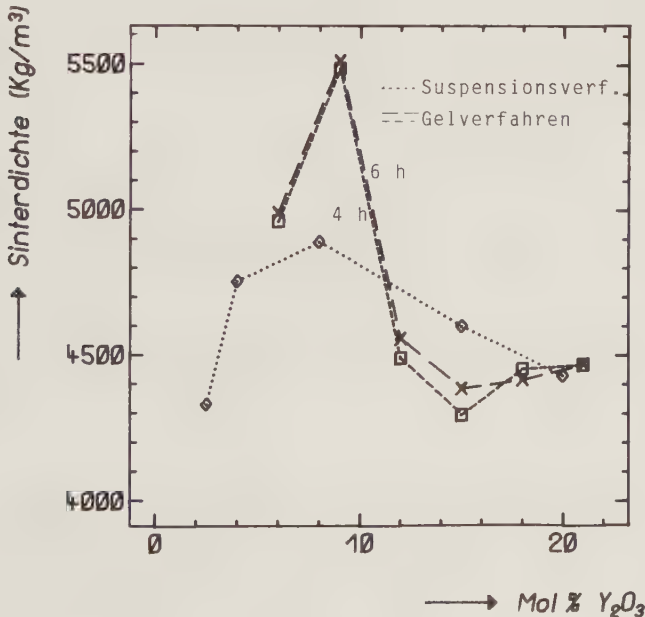


Abb. 4.16. Einfluß des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehalts auf die Sinterdichte von  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

#### 4.1.6. Sintern mit Sinterhilfsmitteln

Eine häufig angewandte Technik zur Verminderung der Brenntemperatur, insbesondere bei Systemen, denen wenig Aufmerksamkeit bei der Pulvervorbereitung geschenkt werden kann, ist das Sintern mit Zusätzen. Diese Zusätze sollen bei der Brenntemperatur eine Flüssigphase um die Körner bilden. Diese Flüssigphase wirkt als ein schnelles Diffusionsmedium, so daß die Verdichtung schneller stattfinden kann. (67,68).

Da das  $ZrO_2$  als Sauerstoffsensormaterial eingesetzt werden soll, muß das Sinterhilfsmittel außer den normalen Anforderungen (gute Benetzung, begrenzte Löslichkeit der Körner in der Flüssigkeit) noch die Bedingung erfüllen, daß die nach dem Sintern verbleibende Korngrenzenphase geeignete elektrische Eigenschaften aufweist.

Insbesondere, wenn sie eine kontinuierliche Phase um die Körner bildet, muß sie eine möglichst hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit und niedrige Elektronenleitfähigkeit besitzen. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so muß man mit einer Verschlechterung der Sensoreigenschaften rechnen (69). Daher muß der Auswahl des Sinterhilfsmittels in Bezug auf den späteren Einsatz des gesinterten Materials besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, oder die gebildete Flüssigphase muß beim Sintern verdampfen, wie im Falle des LiF beim Sintern von MgO (70).

In der Fachliteratur findet man Angaben über den Einfluß verschiedener Sinterhilfsmittel auf die Sinterfähigkeit, elektrische und mechanische Eigenschaften von Zirkondioxid. So fand Shackelford (59), daß 0 bis 2 Gew. %  $SiO_2$  die Sinterfähigkeit von 3,5 Gew. % CaO- und 2,0 Gew. % MgO-teilstabilisiertem  $ZrO_2$  erhöht. Radford und Bratton (60) fanden, daß 2 Mol %  $Al_2O_3$  oder 5 Mol %  $TiO_2$  die höchste Sinterfähigkeit von  $Y_2O_3$ - und CaO-stabilisiertes  $ZrO_2$  erzeugen.

Ferner wurden die Wirkung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  (61);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (62);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (63);  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$   $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  2  $\text{B}_2\text{O}_3$  (64) und  $\text{MgO}$  (65) auf das Sinterverhalten von  $\text{CaO}$ -,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -,  $\text{CaO}$ -, und  $\text{CaO}$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  untersucht.

Die Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{SiO}_2$  auf das Sinterverhalten von einem 8 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kubisch stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ -Pulver (SC10Y8 von MEL) wurde in dieser Arbeit untersucht.

Alle Zusätze wurden zu SC10Y8-Pulver nach der Suspensionsmethode beigemischt. Unter Berücksichtigung der Entstehung einer flüssigen Phase wurden die Sinterbedingungen eingestellt.

Tabelle 4.3. Sinterbedingungen für das Sintern mit Zusätzen

| Zusatz                  | Mol %    | Brenntemp. ( °C) | Haltezeit (h) |
|-------------------------|----------|------------------|---------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,5 - 8  | 1700             | 1             |
| $\text{MgO}$            | 0,01 - 4 | 1700             | 1             |
| $\text{LiF}$            | 0,25 - 4 | 1600             | 1             |
| $\text{SiO}_2$          | 0,5 - 8  | 1700             | 0,25          |

In allen Fällen betrug die Aufheiz- sowie die Abkühlgeschwindigkeit 200 °C/h . Das Sintern erfolgte in einem Naberofen HT 17 an Luftatmosphäre.

Die Dichte der gesinterten Körper wurde nach der Auftriebsmethode bestimmt und diente als Vergleichskriterium für das Sintern mit Zusätzen von 8 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kubisch stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ .

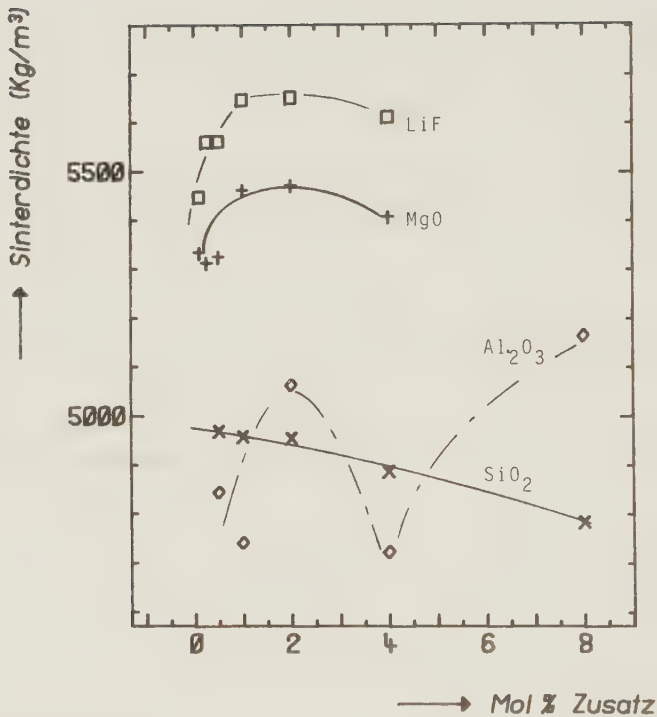


Abb. 4.17. Sintern von 8 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  mit Zusätzen

Anschließend wurde die Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die Sinterfähigkeit von  $\text{CaO}$ -kubisch stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (100 %  $\text{CaO}$ -kubisch stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$ , 5 Gew. %  $\text{CaO}$ , mittlere Korngröße  $20 \mu\text{m}$ , von Goldschmidt A.G.) untersucht. Später wurden Korrosionsversuche an solchen Materialien durchgeführt, um die Wirkung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Versatzes auf die Korrosionsbeständigkeit zu erfassen.

Das CaO-kubisch stabilisierte  $ZrO_2$  wurde mit dem  $Al_2O_3$ -Pulver (Aluminiumoxid C, Degussa, mittlere Korngröße 20 nm) nach dem Suspensionsverfahren in Isopropanol gemischt, getrocknet, gepreßt, bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Haltezeit von 4 h von Herrn Souza im Institut hergestellt.

Es wurde versucht, zwei Sorten von Keramiken herzustellen. Bei einem Zusatz von 0,5 und 1,0 Mol %  $Al_2O_3$  sollten sich zwischen den  $ZrO_2$ -Körner Materialbrücken bilden. Bei 5,0 und 10,0 Mol %  $Al_2O_3$  wurde erwartet, daß sich eine  $Al_2O_3$ -Matrix bildet. Die Ergebnisse dieser Sinterversuche sind in Tab. 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4. Wirkung von  $Al_2O_3$ -Zusatz auf die Sinterdichte von CaO-kubisch stabilisiertem  $ZrO_2$

| Mol % $Al_2O_3$ | Sinterdichte ( $Kg/m^3$ ) |
|-----------------|---------------------------|
| 0               | 4600                      |
| 0,5             | 4150                      |
| 1,0             | 4410                      |
| 5,0             | 5045                      |
| 10,0            | 4858                      |

Ferner wurde das nach dem halbchemischen Verfahren (s.S. 43) hergestellte Pulver (87 Mol %  $ZrO_2$ , 9 Mol %  $Y_2O_3$  und 4 Mol %  $Al_2O_3$ ) isostatisch gepreßt und bei einer Temperatur von 1700 °C gesintert. Die Aufheiz- sowie die Abkühlgeschwindigkeit betrugen 200 °C/h, die Haltezeit 6 h.

Die erreichte Sinterdichte betrug 5355  $Kg/m^3$ . Dieses Material zeigte unter dem Rasterelektronenmikroskop eine hohe  $Al_2O_3$ -Konzentration im Berührungsgebiet dreier Korngrenzen (s. Abb. 4.18 und 4.19).

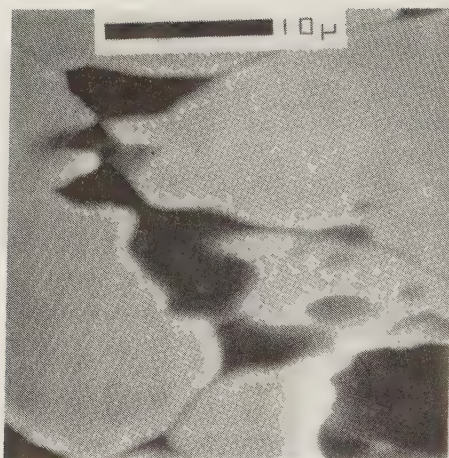


Abb. 4.18.

Sekundärelektronenbild  
von einer  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -kubisch  
stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ -  
Keramik (helle Stellen:  
 $\text{ZrO}_2$ ; dunkle Stellen:  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (71))

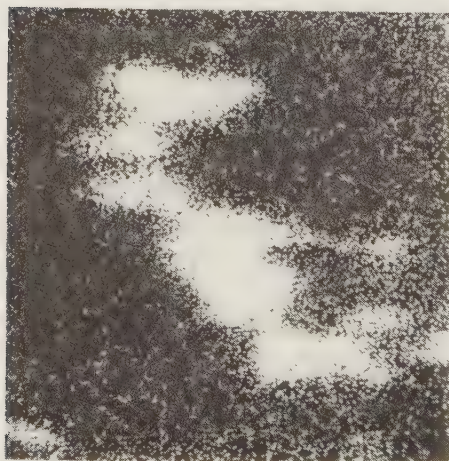


Abb. 4.19.

Röntgenverteilungsbild  
von Al

#### 4.2. Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von kubisch stabilisiertem $\text{ZrO}_2$ in Glasschmelzen

Der Oxidationszustand des Glases ist für die Eigenschaften der Glasschmelze und für diejenigen des fertigen Glasproduktes von großer Bedeutung (s. Tab. 1.1., S. 2). Daher ist es technisch von Interesse, eine kontinuierliche Überwachung und Regelung der Sauerstoffaktivität der Glasschmelze durchzuführen.

Beim Einsatz von kubisch stabilisiertem Zirkondioxid als Festelektrolytmaterial für Sauerstoffaktivitätssensoren in Glasschmelzen treten an der  $\text{ZrO}_2$ -Oberfläche Korrosionserscheinungen auf, die die Standzeit des Sensors begrenzen. Daher ist es von technischem Interesse, Materialien auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis auf ihre Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen zu untersuchen.

Ferner ist die Problematik der Korrosion von  $\text{ZrO}_2$  in Glasschmelzen auch von wissenschaftlichem Interesse, da das kubische Zirkondioxid während des Korrosionsablaufes eine Destabilisierung der kubischen Phase erfährt, die mit dem stattfindenden Auflösungsprozeß wechselwirkt.

Die hergestellten Keramiken auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis (s. Abschnitt 4.1), sowie kommerzielle  $\text{CaO}$ -,  $\text{MgO}$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -kubisch stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Materialien wurden auf ihre Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen untersucht, wobei zwei Ziele verfolgt wurden: einmal die Bestimmung des korrosiven Angriffs (Korrosionsschichtwachstum), zum anderen die Aufklärung des Korrosionsmechanismus.

##### 4.2.1. Experimentelle Durchführung der Korrosionsversuche

Die konventionellen Methoden zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von keramischen Produkten in Glasschmelzen verlangen relativ große Materialmengen. Die kommerziellen Materialien auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis sind äußerst teuer, und da die Zahl

der zu untersuchenden Variablen groß ist, sind die oft an Feuerfeststeinen angewandten Methoden zur Bestimmung des korrosiven Angriffs von Schlacken, Metall- oder Glas-schmelzen in Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar. Aus diesen Gründen wurde ein Korrosionstest entwickelt, der den Vorteil hat, die experimentellen Bedingungen einfach und reproduzierbar einzustellen.

Zur Durchführung der Korrosionsversuche wurden ein- und polykristalline CaO-, MgO- und  $Y_2O_3$ -stabilisierte Zirkondioxid-Proben zu Würfeln mit ca. 4 mm Kantenlänge gesägt. Bei kommerziellen rohrförmigen Materialien wurden Ringe geschnitten.

Gläser bekannter Zusammensetzung wurden in Platintiegeln aufgeschmolzen. Die  $ZrO_2$ -Proben wurden getrennt auf einer Platinunterlage plaziert.

Die stabilisierte  $ZrO_2$ -Probe und der Platintiegel mit Glascherben wurden in einen Muffelofen gebracht und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 100 °C/h bis zu einer maximalen Versuchstemperatur von 1500 °C aufgeheizt.

Erst dann, wenn die Versuchstemperatur erreicht war, wurden die  $ZrO_2$ -Proben in die Glaschmelze eingeführt, indem die Platinunterlage mit einer langen feuerfesten Zange genommen und die Probe in die Glasschmelze gekippt wurde.

Nach einer bestimmten Haltezeit wurden die Platintiegel mit der Probe aus dem Ofen herausgenommen und im Wasser abgeschreckt.

Folgende Untersuchungsmethoden wurden angewandt: optische Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugungsanalyse, energie- und wellenlängendispersive Röntgenstrahlanalyse.

## 4.2.2. Charakterisierung der Glasschmelzen

### 4.2.2.1. Chemische Zusammensetzung der Glasschmelzen

Zur Erzeugung der Glasschmelzen wurden Glasscherben von Gläsern bekannter Zusammensetzung gebraucht. Beim Schmelzen des Glases wurde sichergestellt, daß die während des Schmelzens gebildeten Luftblasen aus der Schmelze entfernt wurden, indem eine Wartezeit von 30 bis 60 Minuten eingehalten wurde, bevor die  $ZrO_2$ -Proben in die Schmelze eingetaucht wurden.

Tabelle 4.5. Chemische Zusammensetzung der Gläser (Gew. %)

|           | Modellglas 1 | Modellglas 2 | E-Glas | Duranglas |
|-----------|--------------|--------------|--------|-----------|
| $SiO_2$   | 74,12        | 60,0         | 52,30  | 81,0      |
| $CaO$     | 9,35         | 14,5         | 23,28  | -         |
| $MgO$     | -            | -            | 0,32   | -         |
| $Na_2O$   | 16,53        | 25,5         | 0,41   | 4,0       |
| $K_2O$    | -            | -            | 0,26   | -         |
| $B_2O_3$  | -            | -            | 8,03   | 13,0      |
| $Al_2O_3$ | -            | -            | 14,40  | 2,0       |
| $Fe_2O_3$ | -            | -            | 0,23   | -         |
| $TiO_2$   | -            | -            | 0,14   | -         |
| $SrO$     | -            | -            | 0,06   | -         |
| $SO_3$    | -            | -            | 0,55   | -         |

### 4.2.2.2. Viskosität der Glasschmelzen

Eine zur Charakterisierung der Glasschmelze wichtige Eigenschaft ist ihre Viskosität. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Glaszusammensetzung kann nur empirisch erfaßt werden. Zur Beschreibung der gesamten Temperaturabhängigkeit der Viskosität einer Glasschmelze, d.h. oberhalb  $T_g$ , ist rein empirisch eine Beziehung, die sog. Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, angegeben (72).

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (4.8)$$

Zur Bestimmung der drei Konstanten A, B und  $T_0$  sind dann drei Viskositätsmessungen erforderlich.

Die Viskositäten der vier verwendeten Glasschmelzen wurden mit einem Rotationsviskosimeter experimentell bestimmt. Dabei ist

$$\eta = M(R_T^2 - R_Z^2) / 4\omega L_Z R_T^2 R_Z^2 \quad (4.9)$$

Ein zylindrischer Körper der Radius  $R_Z$ , mit der Eintauchtiefe  $L_Z$ , rotiert mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  auf Grund des Drehmomentes M in einem Tiegel mit Radius  $R_T$ .

Für die Messungen wurden  $R_T$ ,  $L_Z$  und  $R_Z$  konstant gehalten, so daß

$$\eta = \frac{M}{\omega} \quad (4.10)$$

An einem Glas mit bekannter Viskosität-Temperatur-Kurve (E-Glas) wurde unter denselben experimentellen Bedingungen wie bei allen anderen Gläsern die Viskosität zunächst in willkürlichen Einheiten gemessen. Vergleicht man die gemessene und die bekannte Viskosität des E-Glases, so ergibt sich ein temperaturabhängiger Faktor, der es gestattet die gemessenen Werte in Viskositäts-werte (dPas) umzurechnen.

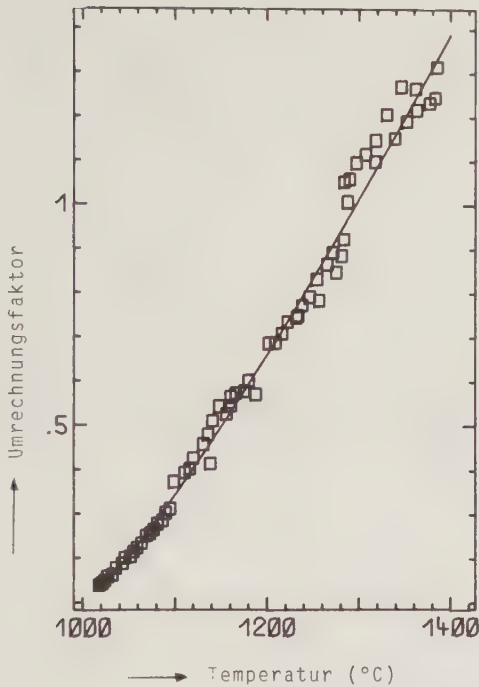


Abb. 4.20.  
Umrechnungsfaktor  
zur Bestimmung der  
Viskosität der  
Glasschmelzen

Mit Hilfe der in Abb. 4.20 dargestellten Umrechnungsfaktoren wurden sodann die Viskositäten der Modellgläser 1 und 2 bestimmt. Die Viskosität des Duran- sowie die des E-Glases ist von Hersteller (Corning bzw. Gevetext) gegeben worden. Alle Viskositätstemperatur-Kurven sind in Abb. 4.21 bis 4.24 dargestellt.

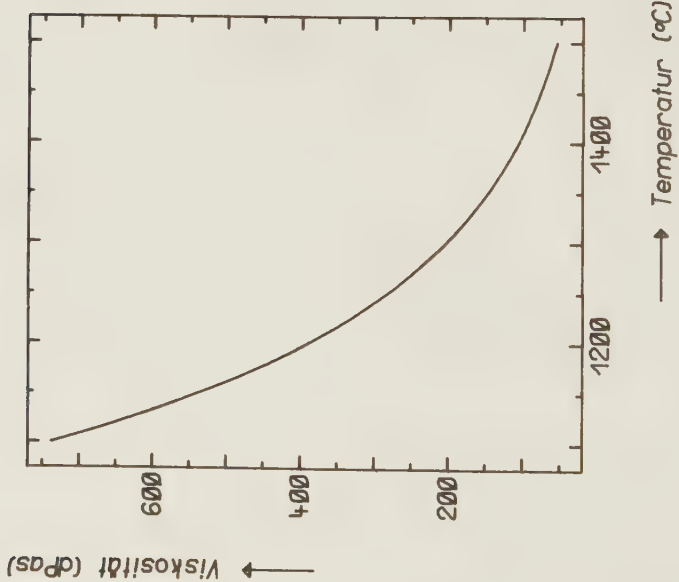


Abb. 4.23. Viskosität des Modell 1-Glases

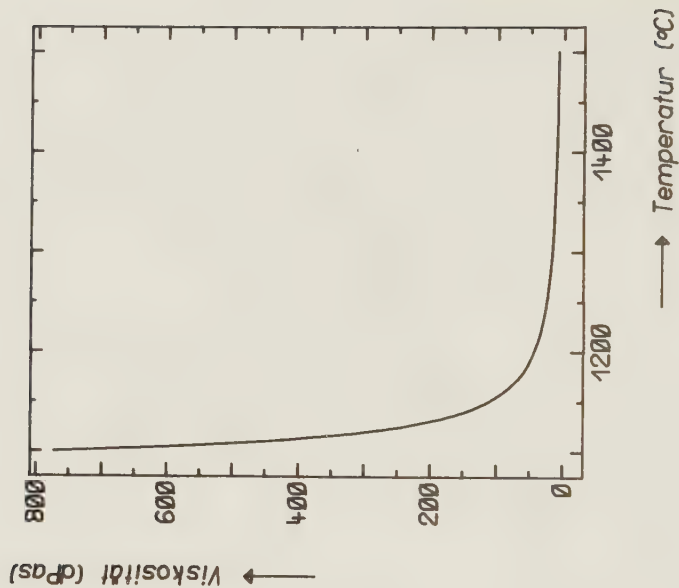


Abb. 4.24. Viskosität des Modell 2-Glases

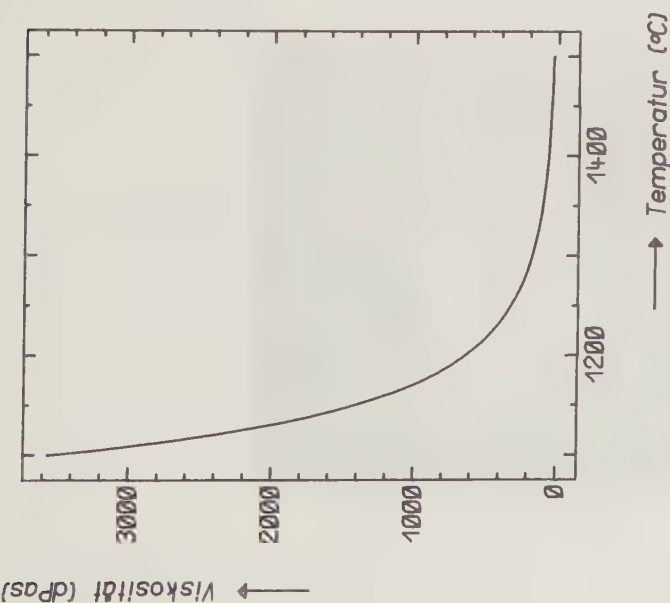


Abb. 4.21. Viskosität des E-Glases

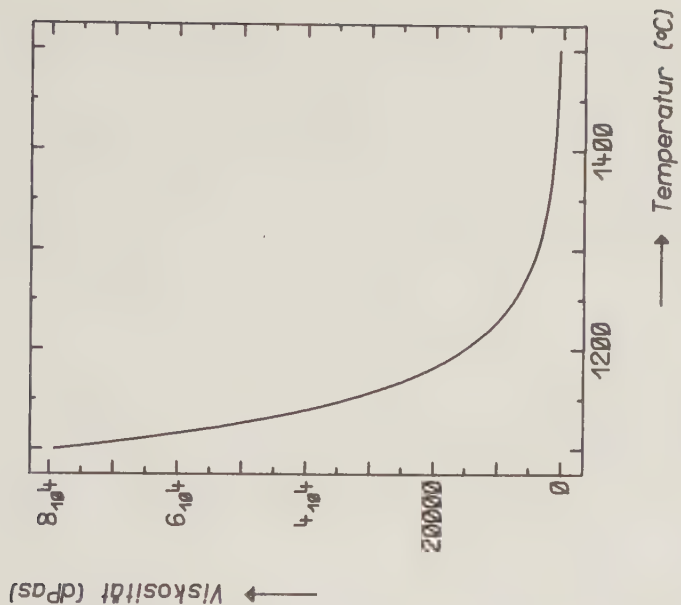


Abb. 4.22. Viskosität des Duran-Glases

#### 4.2.3. Korrosionskinetik an polykristallinen kubisch stabilisiertem $\text{ZrO}_2$

Ein Kriterium zum Vergleich der Qualität der untersuchten Keramiken ist die Bestimmung der Korrosionsschichtwachstumsgeschwindigkeit.

Bei dem Korrosionstest betrug das Verhältnis Probengewicht zu Glasgewicht ca. 1:100. Nach dem Korrosionstest wurden die korrodierten Proben in Epoxyharz eingebettet, geschliffen und bis zur Körnung von  $0,25 \mu\text{m}$  poliert.

Die Dicke der gebildeten Korrosionsschicht ( $\delta$ ) wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskops (Zeiss Orthoplan 986044) bestimmt, indem die geometrische Abmessungen der Probe vor und nach dem Versuch bestimmt wurden. Da es sich bei dem Korrosionsversuch um einen statischen Korrosionstest handelt und die Korrosionszeiten relativ kurz sind, ist die Abtragsrate vernachlässigbar. Daher ist die Bestimmung des Korrosionsschichtwachstum ein geeignetes Kriterium zum Vergleich der untersuchten Materialien. Die Korrosionsschicht ist in Abb. 4.25 anhand einer korrodierte  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Keramik dargestellt.

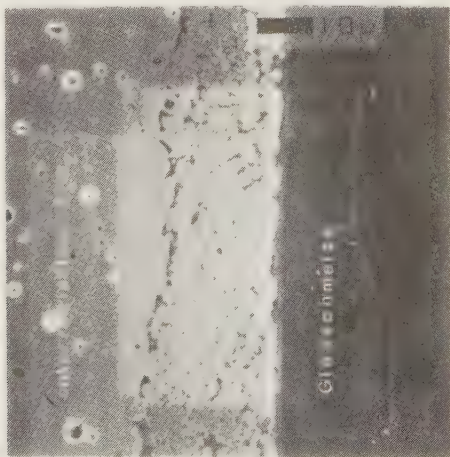


Abb. 4.25.

Rasteraufnahme von  
einer korrodierten  
 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Keramik  
(Modellglas 1, 1 h,  
 $1400^\circ\text{C}$ )

Die Korrosionskinetik wird von vielen Parametern beeinflusst, die von der Keramik (Stabilisierungsmittel, Stabilisierungsmittelkonzentration, Herstellungsverfahren, usw.) bzw. der Glasschmelze (z.B. chemische Zusammensetzung) und auch von der herrschenden Temperatur abhängig sind.

Im nächsten Abschnitt wird der Einfluß der oben genannten Parameter auf die Korrosionsbeständigkeit von kubisch stabilisiertem  $ZrO_2$  untersucht.

#### 4.2.3.1. Einfluß der Stabilisierungszusätze

Zur Stabilisierung der kubischen Phase von  $ZrO_2$  bis zur Raumtemperatur werden Stabilisierungsmitteln zugesetzt, die zwei Funktionen erfüllen sollen, einmal die Stabilisierung der kubischen Phase von hohen bis zu tiefen Temperaturen und die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen, die für die Sauerstoffionenleitfähigkeit erforderlich sind.

Die folgende Korrosionstestreihe hatte als Ziel festzustellen, in wie weit das verwendete Stabilisierungsmittel einen günstigen bzw. beeinträchtigenden Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit von kubischen  $ZrO_2$  in Glasschmelzen besitzt. Die untersuchten Proben bestehen aus CaO-, MgO- und  $Y_2O_3$ -kubisch stabilisiertem  $ZrO_2$ .

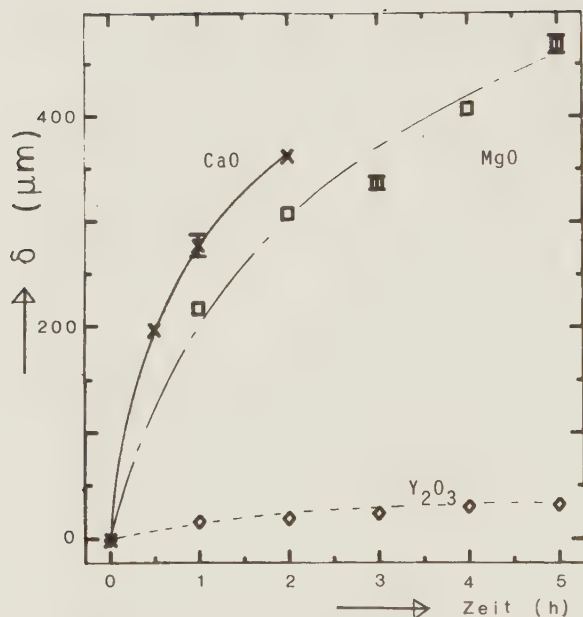


Abb. 4.26.

Korrosionsfortschritt in einer Modellglas 1-Schmelze bei 1400 °C

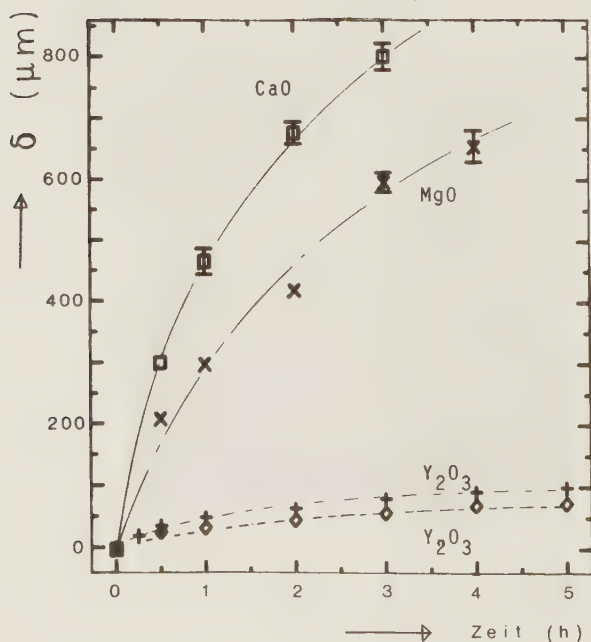


Abb. 4.27.

Korrosionsfortschritt in einer E-Glassschmelze bei 1400 °C

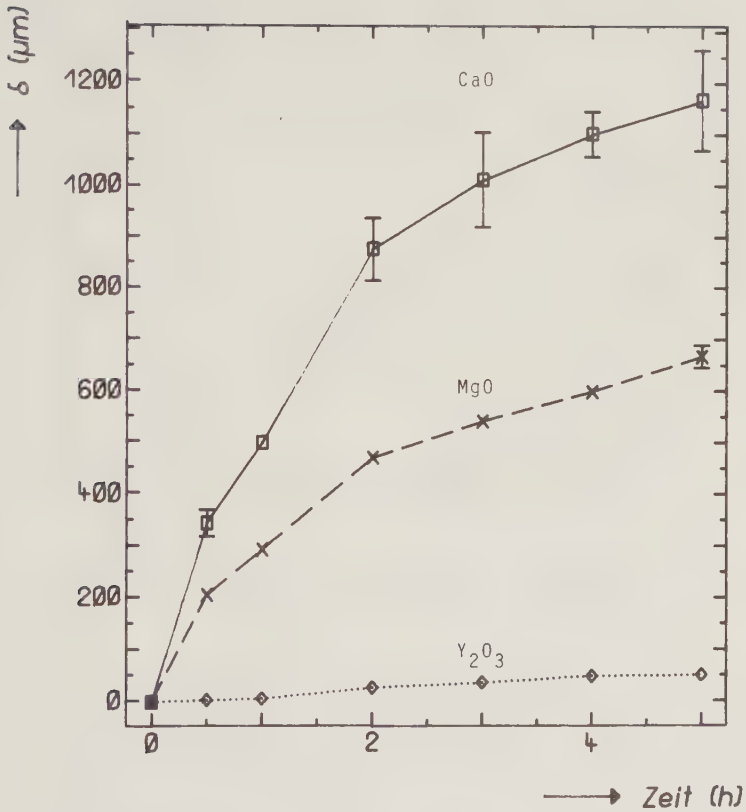


Abb. 4.28. Korrosionsfortschritt in einer Duranglas-schmelze bei 1400 °C (Keramiken mit CaO, MgO und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Stabilisierungszusätze)

#### 4.2.3.2. Einfluß der $Y_2O_3$ -Konzentration in der $ZrO_2$ -Keramik

Da der  $Y_2O_3$ -Anteil im  $ZrO_2$  Konsequenzen für die Sinterfähigkeit und für die maximal erreichbare Dichte besitzt, ist zu vermuten, daß der  $Y_2O_3$ -Gehalt auch das Korrosionsverhalten der  $ZrO_2$ -Keramik beeinflusst.

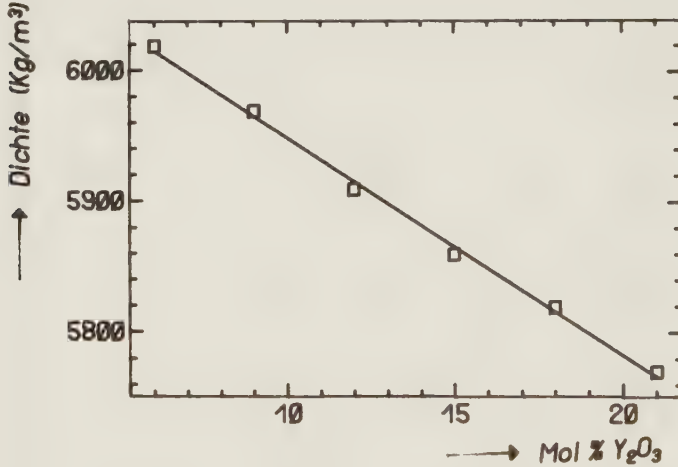


Abb. 4.29. Theoretische Dichte von  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  (nach 19)

Um diese Fragestellung zu beantworten, wurden die nach der Gelmethode sowie nach der Suspensionsmethode hergestellten Keramiken einem Korrosionstest in einer E-Glasschmelze bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Versuchszeit von 4 h ausgesetzt.

Die korrodierten Proben wurden in Epoxyharz eingebettet, geschliffen und bis zur Körnung von 0,25  $\mu m$  poliert. Mit Hilfe eines optischen Mikroskops wurde die Dicke der Korrosionsschicht ermittelt (s. Abb. 4.30). Nach dem Korrosionstest wurde beobachtet, daß die nach dem Suspensionsverfahren hergestellten 15 und 20 Mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO$ -Keramiken völlig zerfielen. Derselbe Effekt wurde an den nach dem Gelverfahren hergestellten 15, 18 und 21 Mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramiken beobachtet.

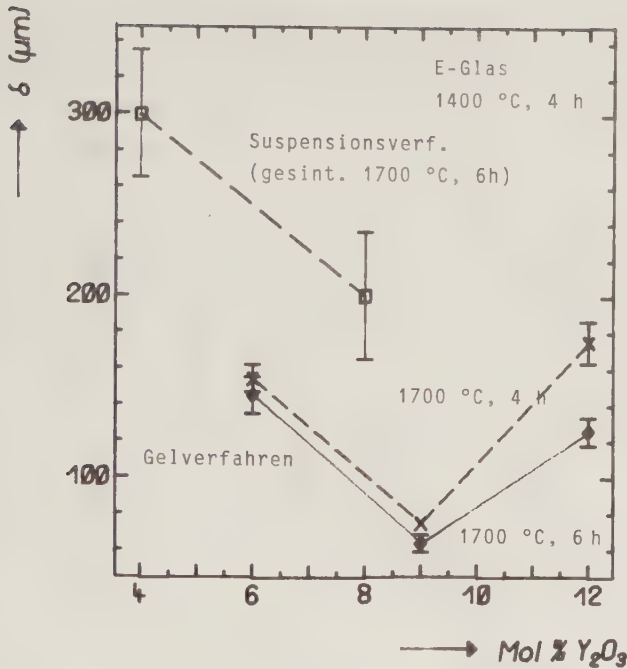


Abb. 4.30. Korrosionsschichtwachstum in Abhängigkeit von der  $Y_2O_3$ -Konzentration in der Keramik

#### 4.2.3.3. Einfluß des Herstellungsverfahrens

Durch das Herstellungsverfahren der Keramiken werden Gefügeeigenschaften wie z.B. Korngröße, Porosität und Dichte bestimmt. Da diese Parameter die Korrosionsbeständigkeit der Keramiken in Glasschmelzen beeinflussen, wurde Materialien derselben Zusammensetzung, die aber nach drei verschiedenen Verfahren hergestellt wurden, auf ihre Korrosionsbeständigkeit geprüft. Die Zusammensetzung der Keramiken ist: 87 Mol %  $ZrO_2$ , 9 Mol %  $Y_2O_3$  und 4 Mol %  $Al_2O_3$ . Das Material POLIVV wurde nach dem Suspensionsverfahren, das Material POLSCH

durch das Schlickerverfahren und das Material POLVER durch normales Vermischen der Pulvern in Isopropanol hergestellt. Die Korrosionsversuche wurden in der Modellglas 1-Schmelze bei 1400 °C durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abb. 4.31 dargestellt.

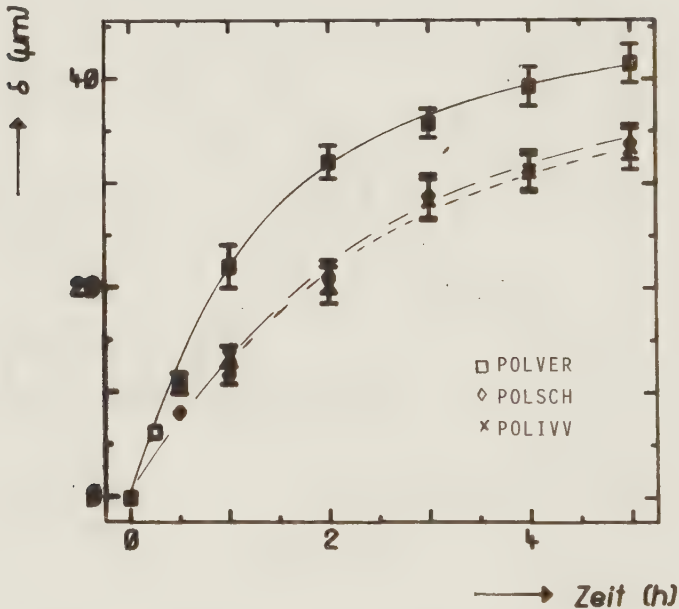


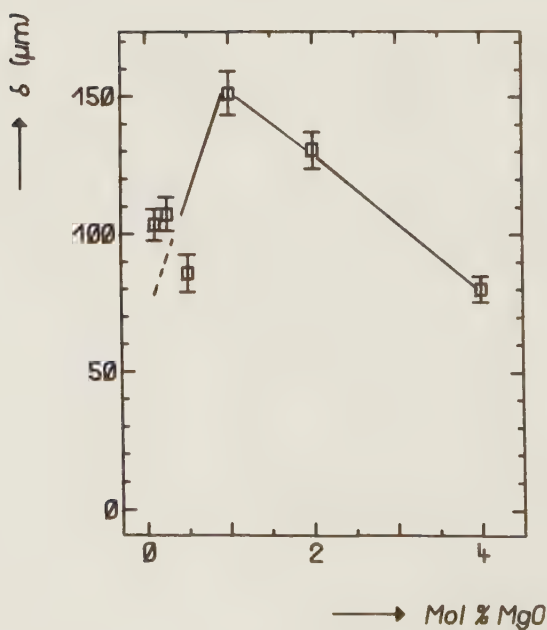
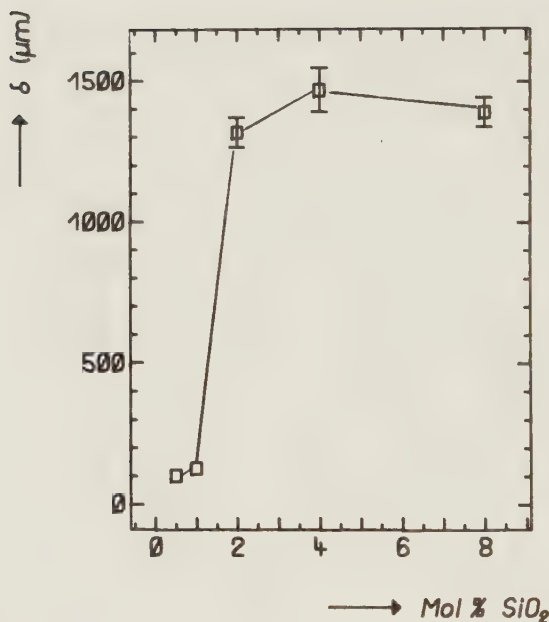
Abb. 4.31. Korrosionsschichtwachstum einer Keramik der Zusammensetzung 87  $\text{ZrO}_2$ , 9  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Mol %), die nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurde.

#### 4.2.3.4. Einfluß der verwendeten Sinterhilfsmittel auf das Korrosionsverhalten von $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und $\text{CaO}$ -stabilisiertem $\text{ZrO}_2$

Die im Abschnitt 4.1.6. beschriebenen Keramiken werden auf ihr Korrosionsverhalten hingepüft. Durch die Verwendung von Sinterhilfsmitteln sind nicht nur Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit und die mechanische Eigenschaften zu erwarten, sondern auch auf die chemische Stabilität in Glasschmelzen, da mit einem veränderten Gefüge und mit veränderten Korngrenzeigenschaften gegenüber einer ohne Sinterhilfsmittel hergestellten Keramik gerechnet werden muß.

8 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (SC10Y8) diene als Grundpulver, das durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{LiF}$  gesintert und danach einem Korrosionstest unterworfen wurde.

Folgende Abbildungen zeigen die Ergebnisse eines Korrosionstest mit E-Glassschmelze bei 1400 °C und 4 h Korrosionszeit.



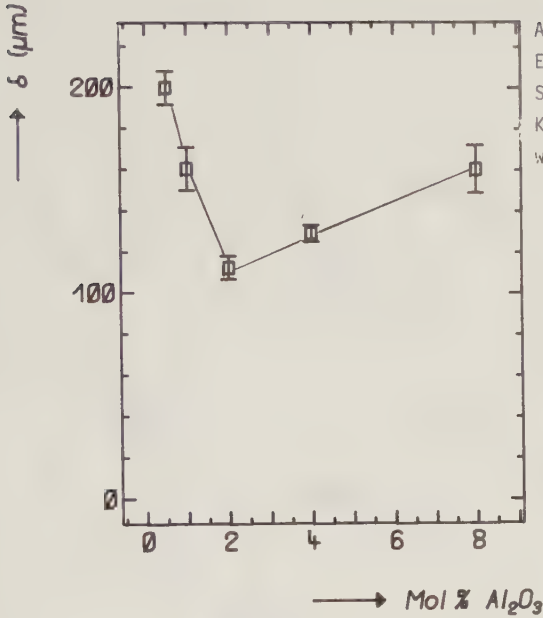


Abb. 4.34  
Einfluß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als  
Sinterzusatz auf das  
Korrosionsschicht-  
wachstum

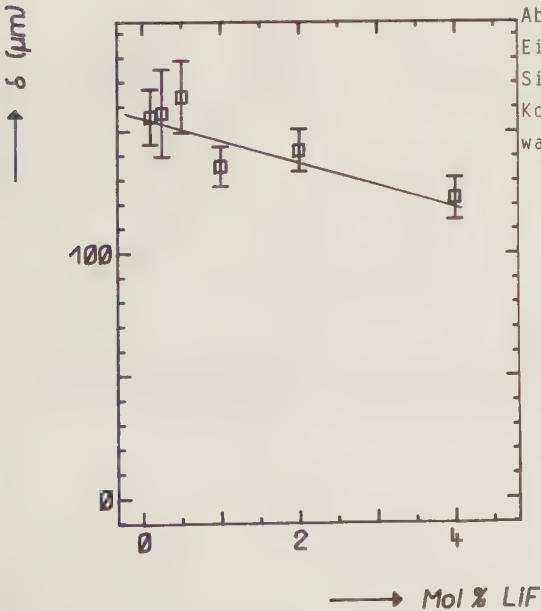


Abb. 4.35  
Einfluß des  $\text{LiF}$  als  
Sinterzusatz auf das  
Korrosionsschicht-  
wachstum

Das  $\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  Material (s. Abschnitt 4.1.4.) wurde ebenfalls einem Korrosionstest in E-Glassschmelze bei  $1400^\circ\text{C}$  unterworfen.

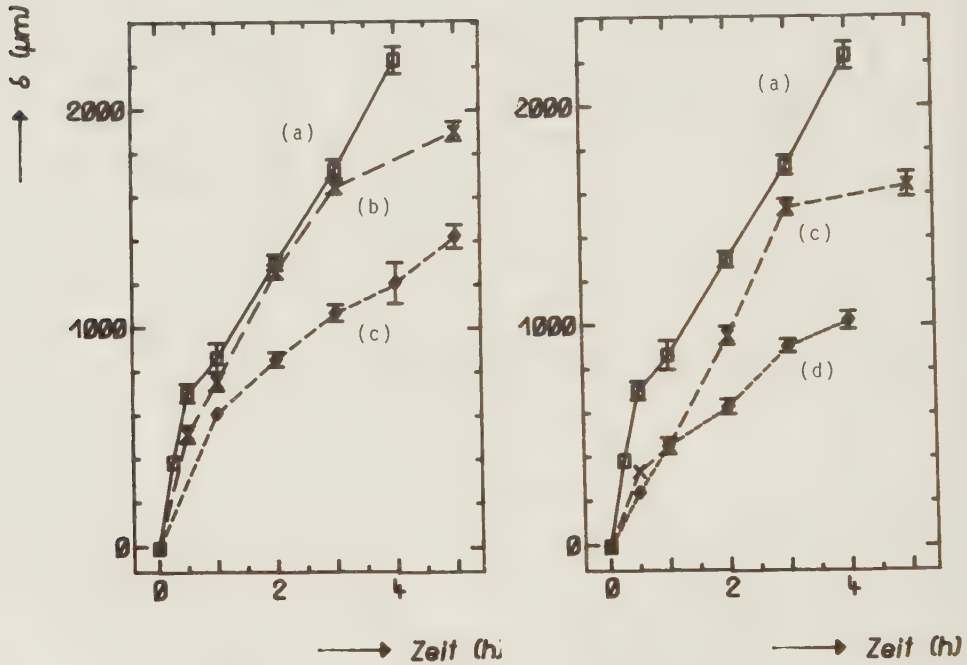


Abb. 4.36. Einfluß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes auf das Korrosionsverhalten von  $\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik

(a) kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) 0,5 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) 1,0 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
(d) 5,0 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (e) 10,0 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4.2.3.5. Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Glasschmelze.

Die chemische Zusammensetzung des Glases bedingt das Auflösungsvermögen der Keramik in der Glasschmelze und somit die Stabilität der Keramik in diesem korrosiven Medium. Dieser Effekt wurde an polykristallinen sowie an einkristallinen Materialien untersucht. Die folgenden Diagrammen zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

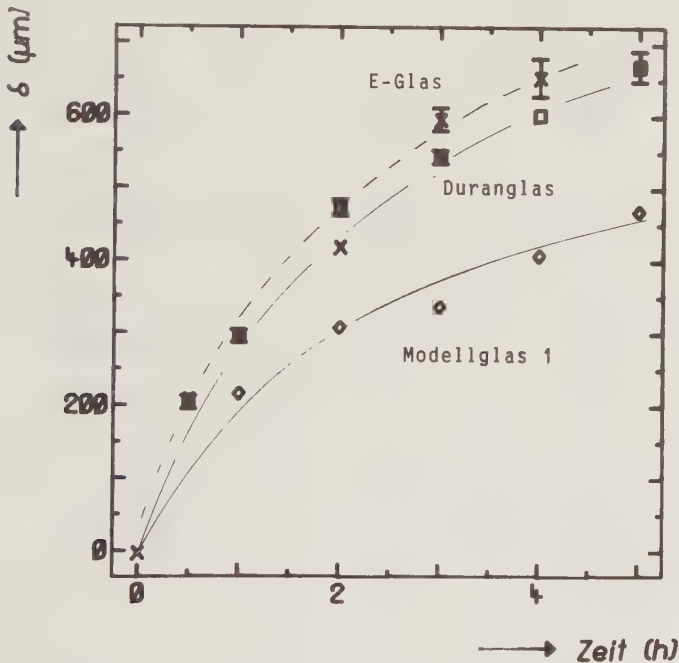


Abb. 4.37. Korrosionsbeständigkeit einer  $\text{MgO-ZrO}_2$ -Keramik (Feldmühle) in verschiedenen Glasschmelzen.

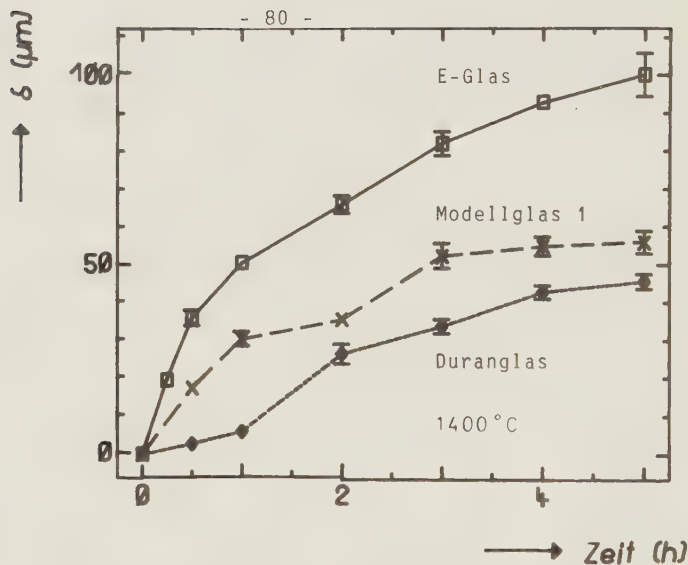


Abb. 4.38. Korrosionsbeständigkeit einer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik (Corning) in verschiedenen Glasschmelzen

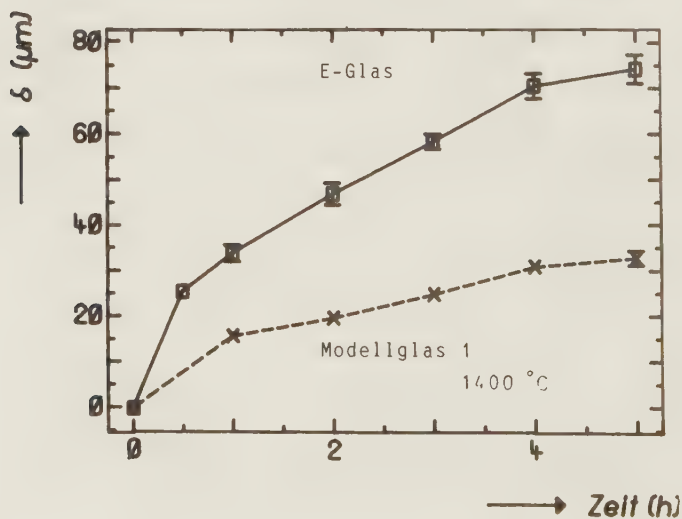


Abb. 4.39. Korrosionsbeständigkeit einer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik (Feldmühle) in verschiedenen Glasschmelzen

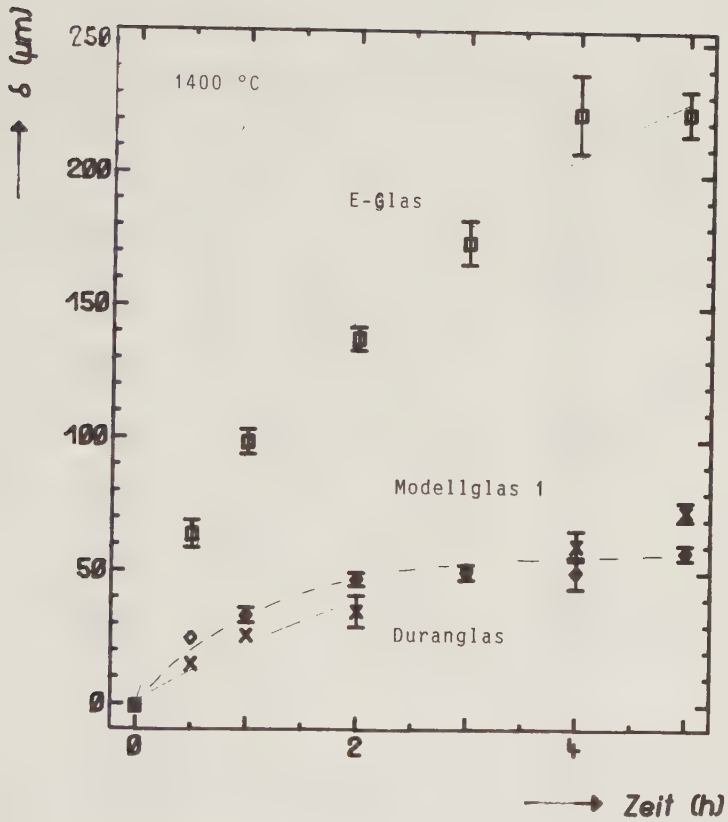


Abb. 4.40. Korrosionsbeständigkeit einer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (Metoxit) in verschiedenen Glasschmelzen

Genauso wie an polykristallinen Materialien wurde der korrosive Angriff verschiedener Glasschmelzen an einkristallinem  $\text{CaO-ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  untersucht.

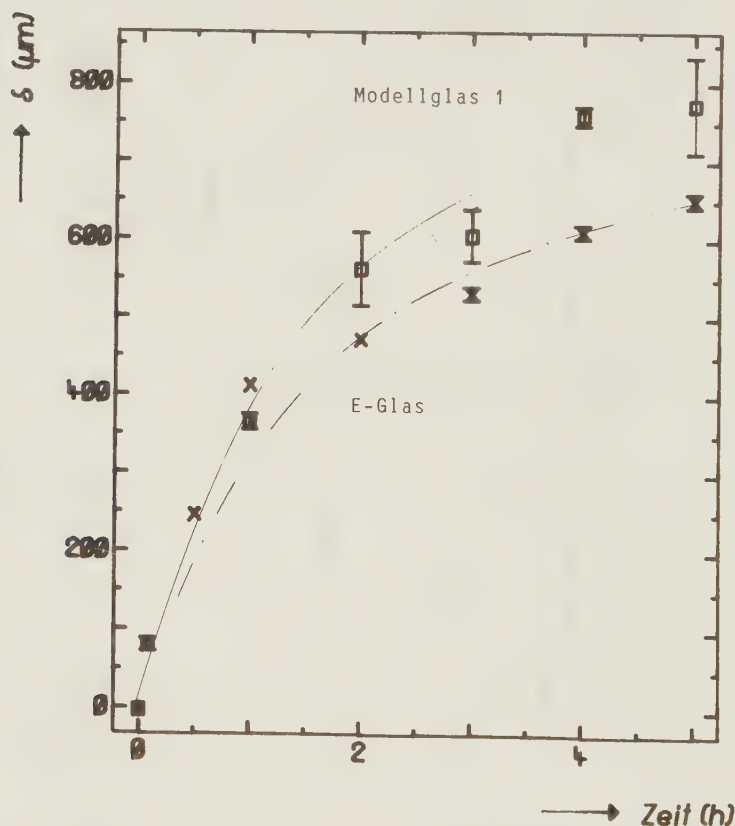


Abb. 4.41. Korrosionsschichtwachstum von einem  $\text{CaO-ZrO}_2$ -Einkristall bei  $1400^\circ\text{C}$  in Modell 1- und E-Glasschmelze.

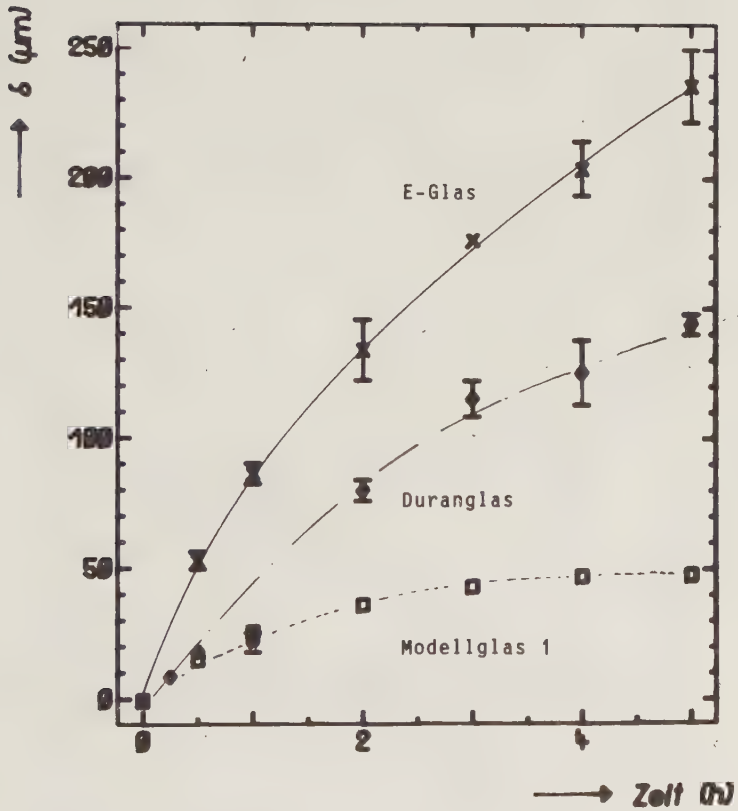


Abb. 4.42. Korrosionsschichtwachstum von einem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall bei 1400 °C in verschiedenen Glasschmelzen

#### 4.2.3.6. Einfluß der Temperatur

Der korrosive Angriff einer Glasschmelze auf ein festes Material wird durch erhöhte Temperaturen beschleunigt, so daß die Bildung einer Korrosionsschicht oder der Zerfall der Keramik zunimmt. Um diesen Effekt zu erfassen, wurden Versuche an verschieden dotiertem  $ZrO_2$ -Keramiken durchgeführt, wobei ein Parameter wie z.B. Zusammensetzung der Glasschmelze, oder Haltezeit konstant gehalten wurden. Eine Verdeutlichung dieses Effektes wird anhand von einer Versuchsreihe an einer  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramik von Corning gezeigt.

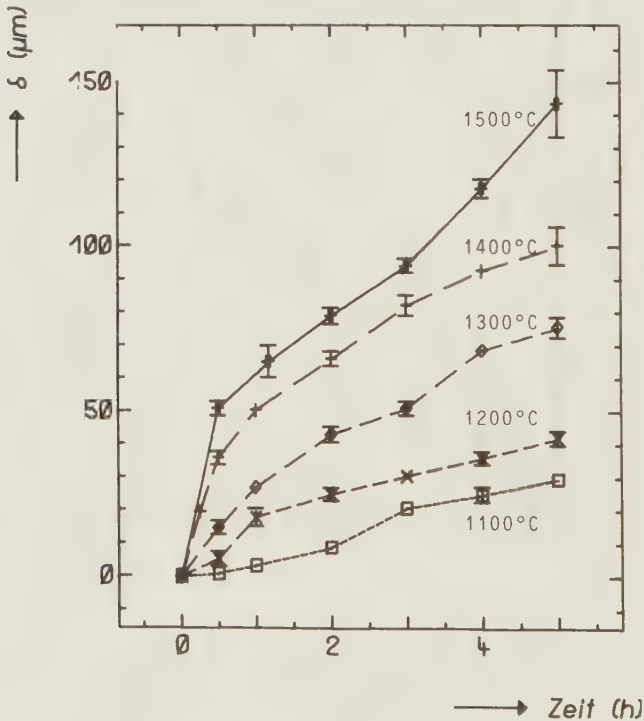


Abb. 4.43. Einfluß der Temperatur beim Angriff von E-Glassschmelze auf  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramik (Corning)

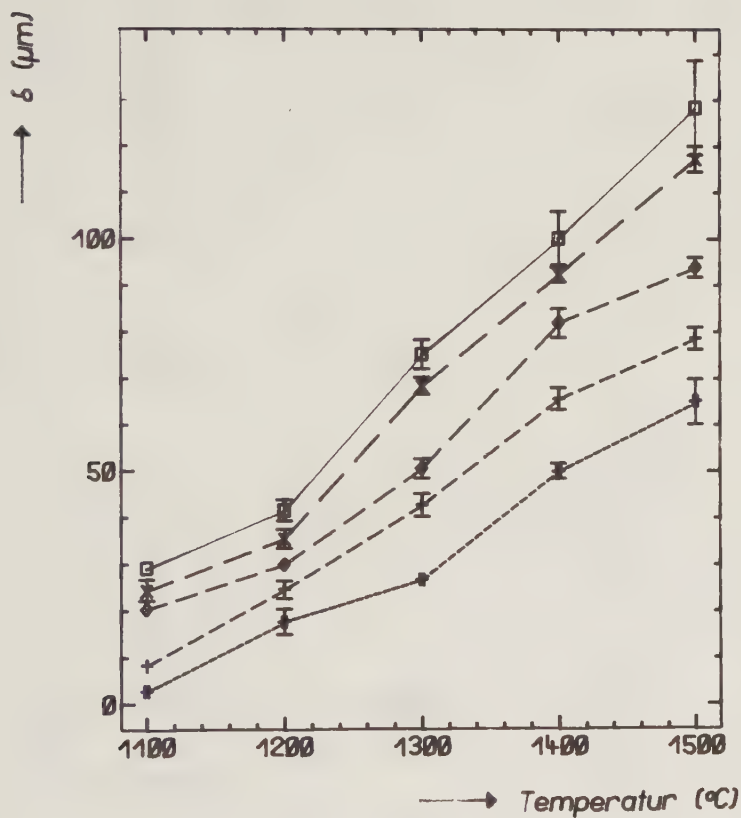


Abb. 4.44. Temperaturabhängigkeit des Korrosionsschichtwachstum ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik von Corning in E-Glassschmelze)

An weiteren Beispielen wird der Temperatureinfluß auf die Stabilität von poly- und einkristallinem Zirkondioxid gezeigt.

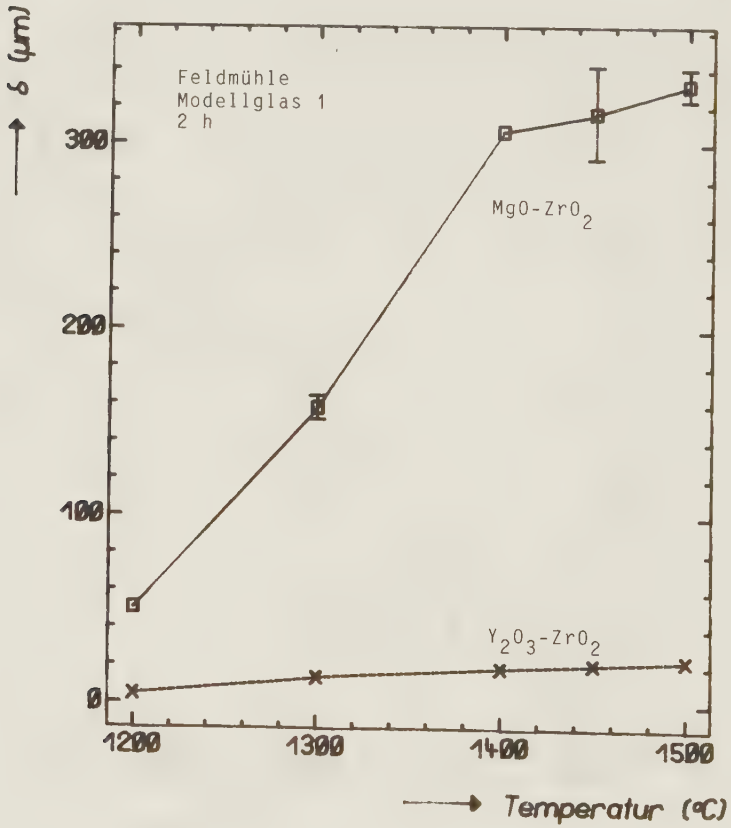


Abb. 4.45. Korrosionsschichtwachstum bei verschiedenen dotierten  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken (Feldmühle) als Funktion der Temperatur

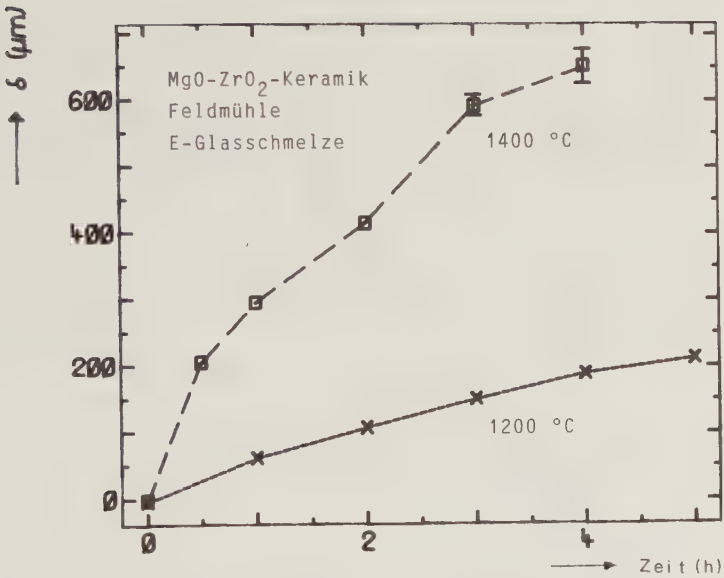


Abb. 4.46. Korrosionsschichtwachstum von kubischem  $\text{MgO-ZrO}_2$ -Keramik (Feldmühle) in einer E-Glassschmelze

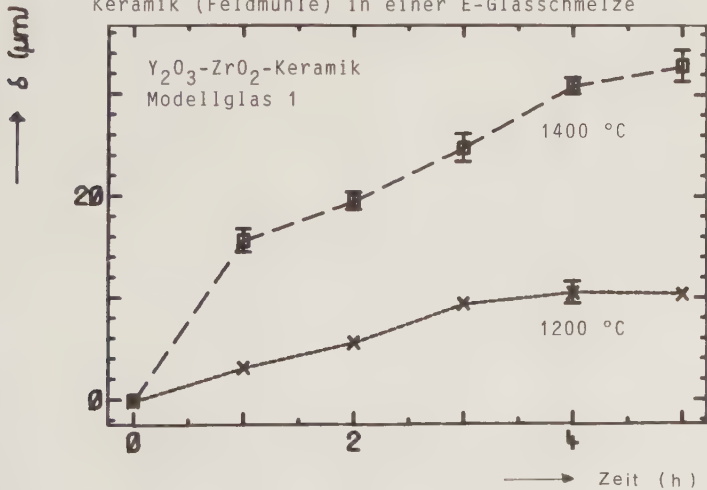


Abb. 4.47. Korrosionsschichtwachstum von kubischem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik (Feldmühle) in Modellglas 1-Schmelze

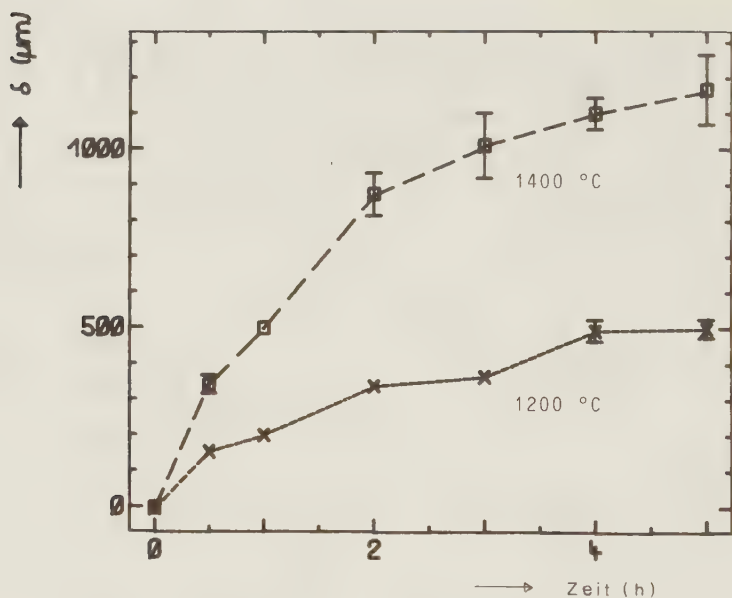


Abb. 4.48. Korrosionsschichtwachstum von einer  $\text{CaO-ZrO}_2$ -Keramik in Duran-Glaschmelze

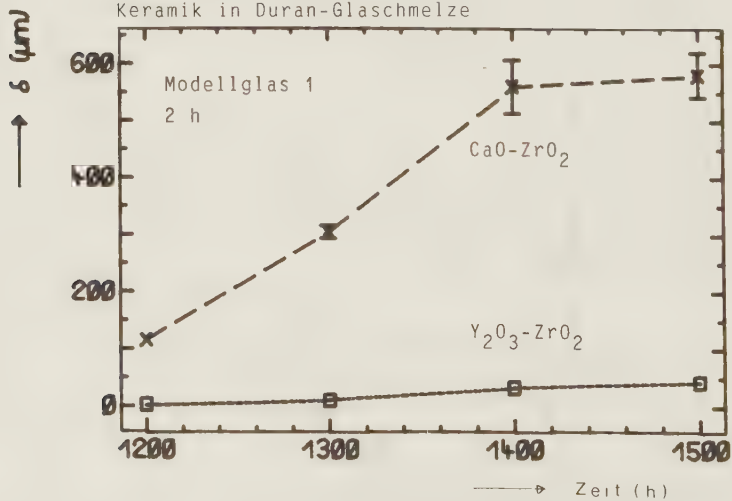


Abb. 4.49. Korrosionsschichtwachstum bei  $\text{CaO-}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristallen als Funktion der Temperatur

#### 4.2.3.7. Einfluß der Viskosität der Glasschmelze

Aufgrund der Zusammensetzung Glasschmelze und der herrschenden Temperatur stellt sich die Viskosität der Schmelze ein. Es ist zu erwarten, daß die Transportprozesse von Teilchen in der Größenordnung von 1-2  $\mu\text{m}$  durch die Viskosität der Glasschmelze gehemmt werden. Für Teilchen der oben genannten Durchmesser gilt die Stokes-Einstein-Beziehung

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (4.11)$$

wobei  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $k$  = Boltzmann Konstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $r$  = Teilchenradius und  $\eta$  Viskosität der Schmelze.

Dies hat zur Folge, daß die gebildete Korrosionsschicht bei niedrigerer Viskosität auseinanderfallen könnte und daß nicht korrodiertes Material immer wieder im Kontakt mit frischer Glasschmelze kommt, somit würde der korrosiven Angriff schneller stattfinden als im Falle einer Schmelze hoher Viskosität.

Um die Viskositätstemperatur-Kurven der vier verwendeten Glasschmelzen miteinander zu vergleichen wurde der Logarithmus der Viskosität gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 4.50).

Für die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Keramik von Corning wurde die Korrosionsschichtdicke  $\delta$  gegen  $\log\eta$  aufgetragen. Dabei wurde bestätigt daß mit steigender Viskosität  $\delta$  abnimmt.

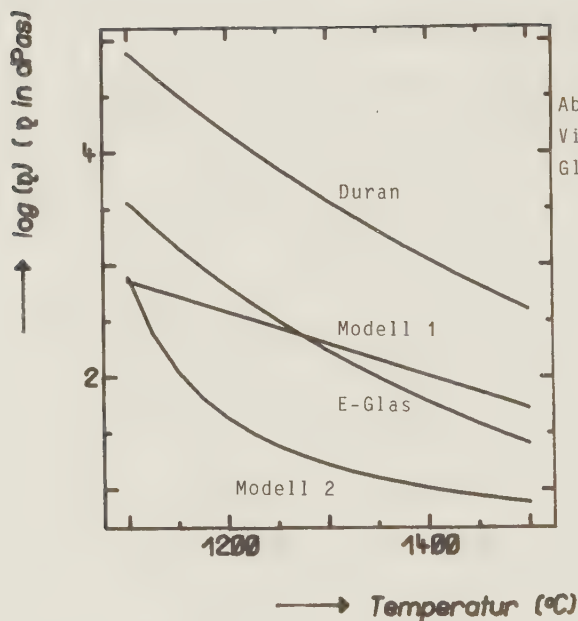


Abb. 4.50.  
Viskosität der  
Glasschmelzen

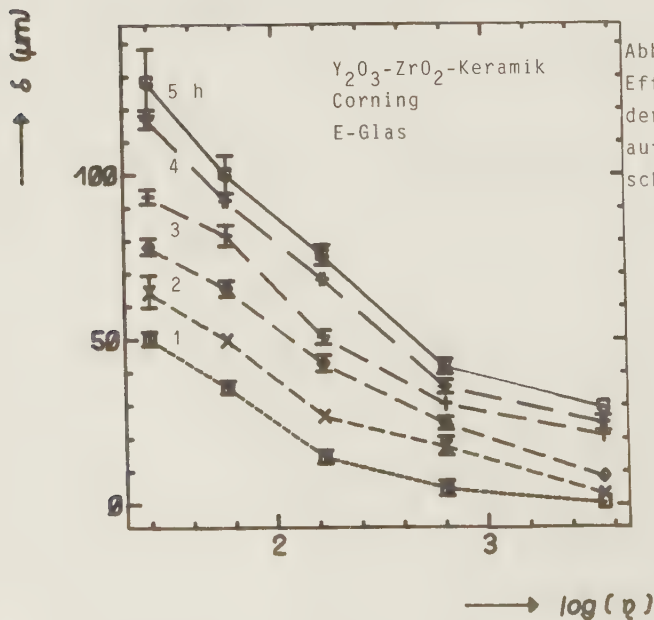


Abb. 4.51.  
Effekt der Viskosität  
der Glasschmelzen  
auf das Korrosions-  
schichtwachstum

Ferner wurde versucht das Korrosionsverhalten einer bestimmter Keramik durch die Viskosität der glasschmelze zu charakterisieren. Die an  $\text{CaO}$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalle wurden auch hier von der Seite der Glasschmelze aus d.h. durch ihre Viskosität ausgewertet.

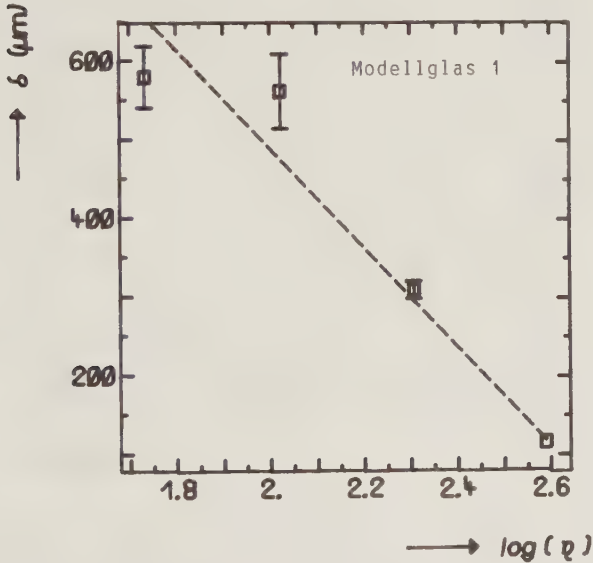


Abb. 4.52. Korrosionsschichtwachstum von  $\text{CaO-ZrO}_2$ -Einkristall bei 2 h Korrosionszeit

Der Wert aus dem Korrosionsversuch in E-Glas bei  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\log \eta = 1,77$ ) läßt sich gut in die Werte aus dem Korrosionsversuch in Modellglas 1 einfügen. Der Wert aus dem Korrosionsversuch in Duranglas bei  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , nämlich  $\zeta = 898,9 + 44,9\text{ }\mu\text{m}$  und  $\log \eta = 3,05$ , steht mit dem in Abb. 4.52 dargestellten Wert keine Korrelation.

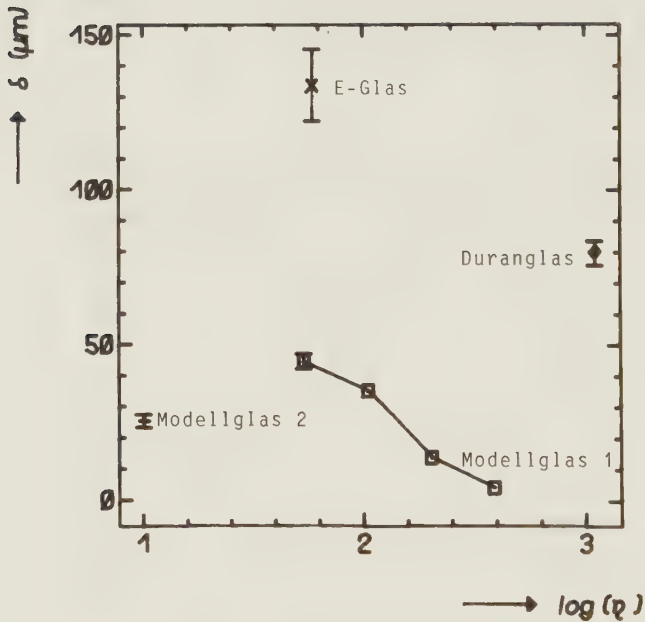


Abb. 4.53. Korrosionsschichtwachstum von einem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall bei einer Korrosionszeit von 2 h in Glasschmelzen mit variierender Viskosität

Beim  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall wurde wieder festgestellt, daß die Viskosität allein nicht genügt, um das Korrosionsschichtwachstum zu erklären.

An polykristallinen  $\text{ZrO}_2$ -Materialien wurden Korrosionsversuche bei konstanter Korrosionszeit sowie bei konstanter Viskosität durchgeführt. Die Ergebnisse solcher Versuche sind in den nächsten Abbildungen dargestellt.

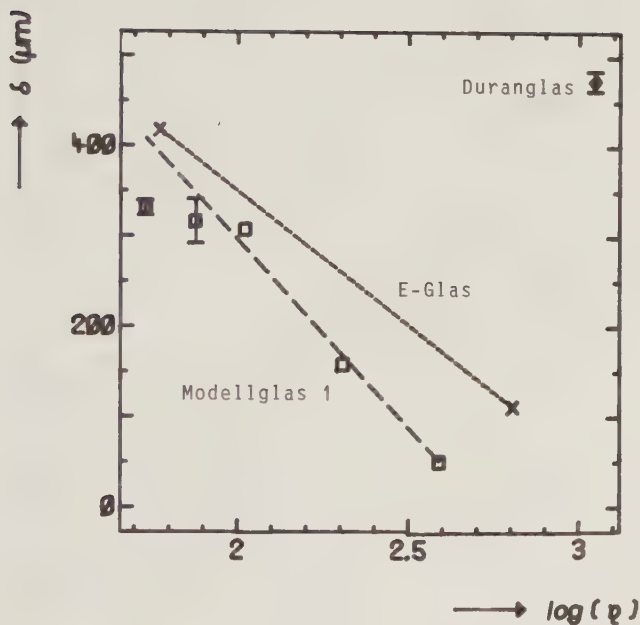


Abb. 4.54. Korrosionsschichtwachstum von einer  $\text{MgO-ZrO}_2$ -Keramik (Feldmühle) in verschiedenen Glasmelzen bei einer Korrosionszeit von 2 h

Die experimentellen Werte von  $\delta$  in E-Glas lassen sich gut mit den Werten von  $\delta$  im Modellglas 1 vergleichen. Der Wert aus der Duranglassmelze zeigt dagegen keine Beziehung zur vorherigen Werte.

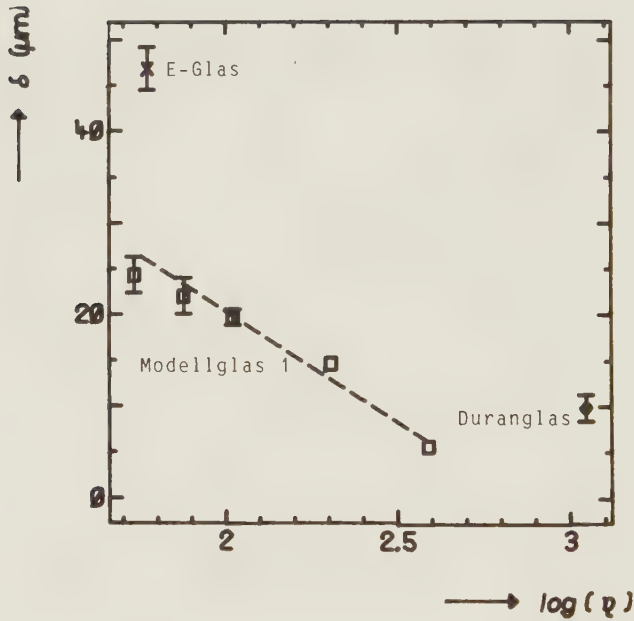


Abb. 4.55. Korrosionsschichtwachstum von einer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik (Feldmühle) in verschiedener Glas-schmelzen bei einer Korrosionszeit von 2 h

In diesem Fall zeigten die Werte von  $\delta$  in E- bzw. Duranglas-schmelze keine Beziehung zu experimentellen Werten in Modellglas 1-Schmelze.

Zuletzt werden die Ergebnisse gezeigt, die bei konstanter Viskosität der Glasschmelzen an einer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik gewonnen wurden.

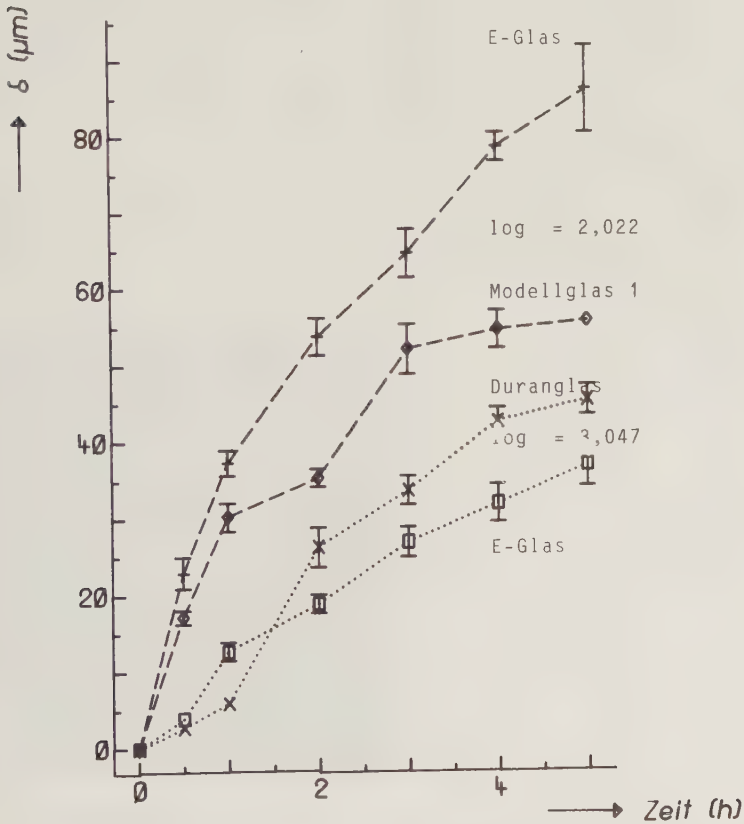


Abb. 4.56. Korrosionsschichtwachstum von einer  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Keramik (Corning) bei konstanter Viskosität der Glasschmelzen

#### 4.2.3.8. Einfluß der $Y_2O_3$ -Konzentration in der Glasschmelze

Während des Korrosionsverlaufes wird keramisches Material gelöst, somit gelangt  $Y_2O_3$  in der Glasschmelze. Dies hat zur Folge, daß die Viskosität der Glasschmelze in der unmittelbaren Umgebung der korrodierten Zone ständig variiert und sich von der Schmelzinneen unterscheidet. Im Abschnitt 4.2.3.7. wurde gezeigt, daß mit steigender Viskosität das Korrosionsschichtwachstum gehemmt wird.

Wirkt  $Y_2O_3$  in der Glasschmelze viskositätserhöhend, dann müßte eine  $Y_2O_3$ -Anreicherung in der korrodierten Zone die Bildung der Korrosionsschicht abbremsen. Um diese Hypothese zu prüfen wurde Modellglas 1 mit  $Y_2O_3$  angereichert und homogenisiert, so daß die Konzentration von  $Y_2O_3$  in der Schmelze 0 bis 8 Mol % betrug. Für den Versuch wurde  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramik (Feldmühle) ausgewählt; Die Versuchszeit belief sich auf 5 h.

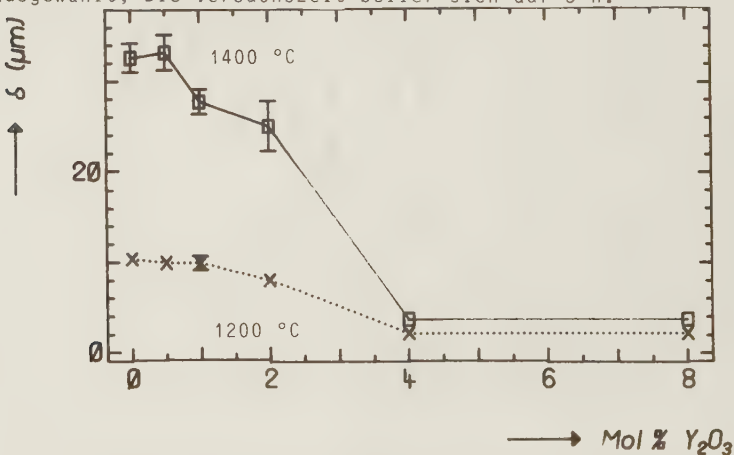


Abb. 4.57. Korrosionsverhalten einer  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramik in einer mit  $Y_2O_3$  angereicherter Glasschmelze

Wie schon vermutet wurde, wirkt eine  $Y_2O_3$ -Anreicherung hemmend auf die Bildung der Korrosionsschicht.

#### 4.2.4. Korrosionskinetik an einkristallinem Zirkondioxid

Die Untersuchung des korrosiven Angriffes an Einkristallen bietet die Möglichkeit den Einfluß der Korngrenzen auszuschalten, dadurch lassen sich später Schlüsse über den Korrosionsmechanismus ziehen. Zuerst wurde die Korrosionskinetik von CaO- und  $Y_2O_3$ -stabilisierten Einkristallen in Kontakt mit Glasschmelzen untersucht.

Als erste wurde beobachtet, daß im Falle der Einkristalle die korrodierte Zone aus zwei Schichten besteht. Es zeigte sich eine feinkörnige äußere Schicht (Durchmesser der Körner 1-3  $\mu m$ ), die im Kontakt mit der Glasschmelze steht und eine zweite Schicht, die aus größeren Teilchen besteht (Durchmesser der Körner 5-10  $\mu m$ ).

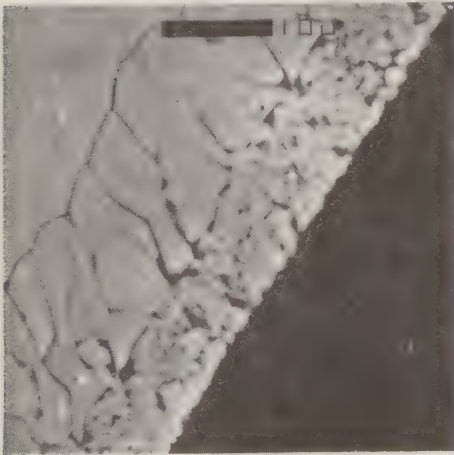


Abb. 4.58.  
Korrosionsquerschnitt  
eines kubisch-stabili-  
sierten  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -  
Einkristalls (Durangl.  
1400 °C, 0,5 h)

da sich die korrodierte Zone aus zwei Schichten zusammensetzt, wurde die Wachstumskinetik beiden Schichten getrennt aufgetragen ( $\delta_1$  bzw.  $\delta_2$ ) und die Summe von beider als  $\delta_T$  bezeichnet.

$\delta_1$  und  $\delta_T$  wurden getrennt gemessen und  $\delta_2$  wurde als  $\delta_2 = \delta_T - \delta_1$  erhalten.

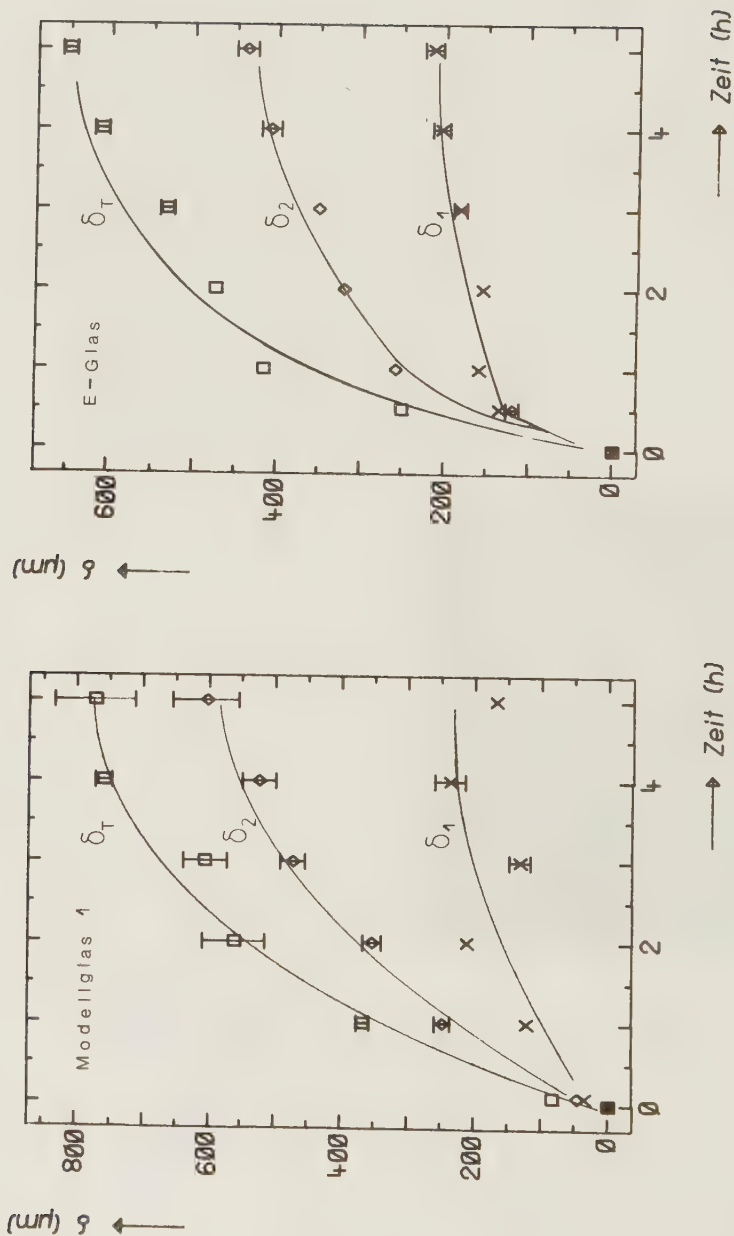


Abb. 4.59. Korrosionsschichtwachstum eines  $\text{CaO-ZrO}_2$ -Einkristalls bei  $1400^\circ\text{C}$

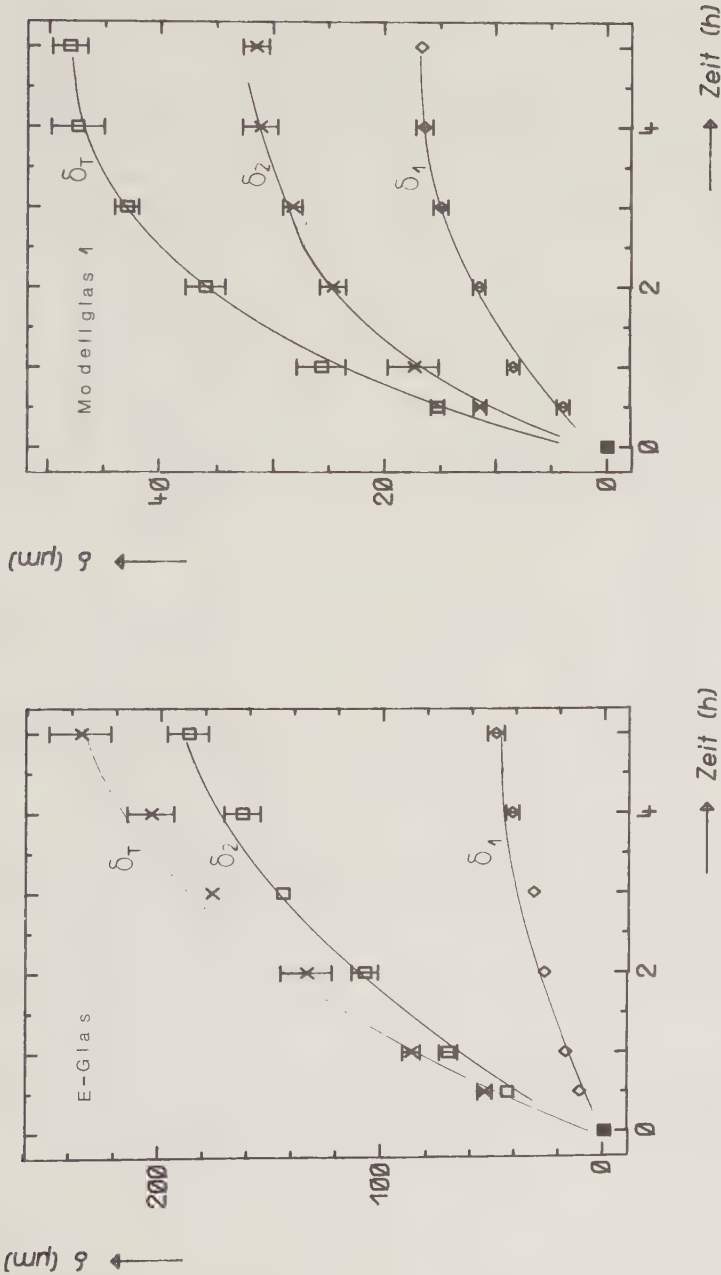


Abb. 4.60. Korrosionsschichtwachstum eines  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalls bei  $1400^\circ\text{C}$

#### 4.2.5. Bestimmung des Korrosionsmechanismus

Das an der Grenzfläche  $ZrO_2$ /Glasschmelze beobachtete Korrosionsphänomen entsteht aufgrund der an der Keramik und in der Glasschmelze gleichzeitig ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse. Die Art wie die aus der Keramik bzw. Glasschmelze stammenden Bestandteile chemisch und physikalisch reagieren bzw. wechselwirken führt zu einem Modell des Korrosionsmechanismus.

Um den Korrosionsmechanismus aufzuklären, wurden gezielte Experimente durchgeführt. Der statische Korrosionstest zeigt nun seine Vorteile, da er es ermöglicht die vorliegenden Phasen zu bestimmen sowie mikrochemisch die Elemente der Korrosionsteilnehmer an der Keramik und in der korrodierten Zone zu erfassen; ferner können die Konzentrationen der Glaskomponenten an der Keramik/Glasschmelze-Kontaktzone bestimmt werden.

##### 4.2.5.1. Pulverreaktionsmethode

Nach den an den  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramiken durchgeführten Korrosionstest wurde in der Glasphase mit Hilfe einer energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse Yttrium festgestellt. Das Yttrium kann durch Auflösung und/oder Diffusion aus dem festen Material in die Glasschmelze gelangen. Da der Yttriumverlust Folgen für die physikalische Stabilität der kubischen  $ZrO_2$ -Phase hat, wurden die Auswirkungen des Yttriumverlustes auf die Keramikbeständigkeit nach der Pulverreaktionsmethode untersucht. Hierbei wird die Reaktionsfläche durch Vermischen und Pressen von feinkörnigen Pulvern aus den Reaktionspartnern vergrößert, um beim Tempern des Presslings eine möglichst schnelle Umsetzung in Richtung auf das Reaktionsgleichgewicht zu erreichen. Durch Abschrecken der Proben wird der Zustand eingefroren.

Für die Versuche wurden Modellglas 1 und 8 Mol % kubisch stabilisiertes  $ZrO_2$  (SC10Y8) verwendet.

Das Modellglas 1 wurde feingemahlen und mit dem SC10Y8-Pulver in Isopropanol nach dem S.V.V.-Methode gemischt. Nach dem

Trocken wurden Presslinge hergestellt.

Das Verhältnis Glas/ $\text{ZrO}_2$  betrug 1.5 Mol  $\text{SiO}_2$ /Mol  $\text{ZrO}_2$ .

Die Presslinge wurden bei 1100 und 1400 °C getempert und die Konzentration des kubischen  $\text{ZrO}_2$  wurde als Funktion der Temperatur aus der (1 1 1) und (2 0 0) Peaks mittels Röntgenstrahlbeugung ermittelt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im Abb. 4.61 dargestellt.

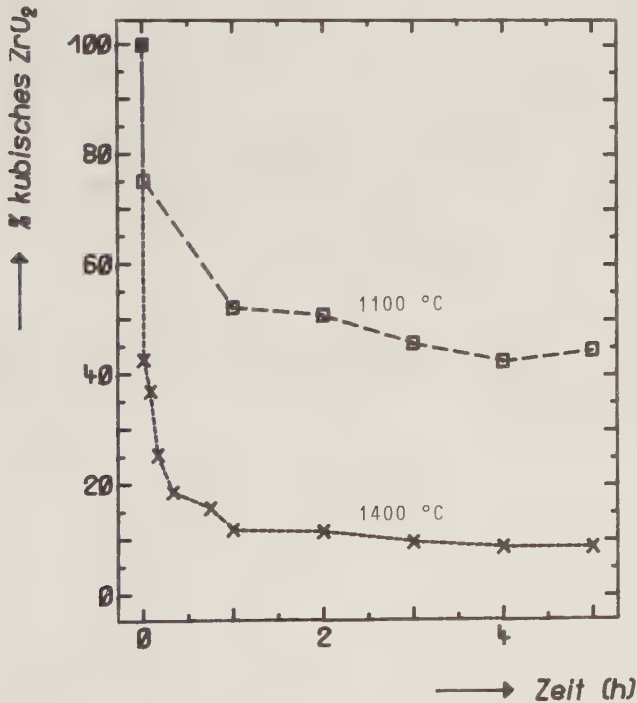


Abb. 4.61. Reaktionskinetik des 8 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Pulvers mit Modellglas 1 bei 1100 und 1400 °C

Aus der Reaktionskurve ist deutlich zu erkennen, wie im Bereich  $\leq 1$  Stunde die Konzentration an kubischen  $\text{ZrO}_2$  abnimmt und danach einem Sättigungswert zustrebt. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Anreicherung des Glases mit  $\text{ZrO}_2$ , d.h. bei kurzen Reaktionszeiten handelt es sich um eine Korrosion mit Modellglas 1, danach mit einem  $\text{ZrO}_2$ -haltigem Glas.

Diffraktometeraufnahmen des reagierten Pulvers zeigen kubisches und monoklines  $\text{ZrO}_2$ . Da die tetragonale  $\text{ZrO}_2$ -Phase abwesend ist, wurden Standards aus kubischem  $\text{ZrO}_2$ /monoklinem  $\text{ZrO}_2$ /Glas hergestellt und daraus eine Eichkurve erstellt. Somit wurde aus dem (1 0 0) Peak der monoklinem  $\text{ZrO}_2$ -Phase die Konzentration von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  röntgenographisch ermittelt. In Abb. 4.62 sind die Konzentration von kubischem und monoklinem  $\text{ZrO}_2$  aufgetragen. Anhand von beiden Kurven wurde festgestellt, daß ein Teil des  $\text{ZrO}_2$  in Lösung geht und somit eine Anreicherung der Glasphase mit  $\text{ZrO}_2$  erfolgt.

Die gepunktete Kurve zeigt das in der Glasschmelze aufgelöste  $\text{ZrO}_2$ . Aufgrund des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Verlustes wird die kubische Phase destabilisiert, deshalb wandelt sich die kubische in die monokline Phase um.

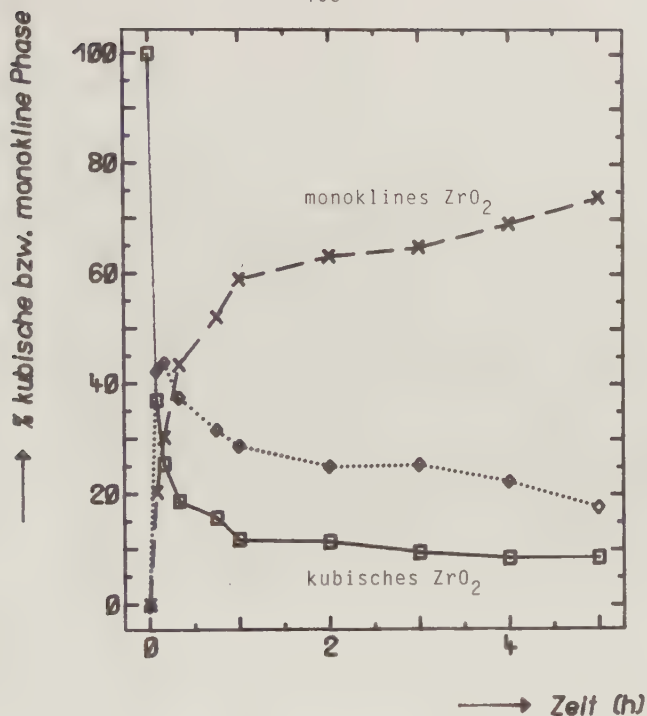


Abb. 4.62. Röntgenographische Ermittlung des umgewandelten  $ZrO_2$  nach der Pulverreaktionsmethode

#### 4.2.5.2. Untersuchungen an einkristallinem kubisch stabilisierten Zirkondioxid

Die chemischen und physikalischen Prozesse, die an der Phasengrenze  $ZrO_2$ /Glasschmelze stattfinden, bestimmen den Modus des korrosiven Angriffs. Schon bei der Bestimmung der Korrosionskinetik von  $CaO$ - und  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Einkristallen wurde beobachtet, daß sich die korrodierte Zone aus zwei morphologisch unterschiedlichen Schichten zusammensetzt.

Weitere Untersuchungen wurden vorgenommen, um beide Schichten zu charakterisieren und daraus Information zur Aufklärung des Korrosionsmechanismus zu gewinnen.

Die Untersuchungen an Einkristallen bieten die Möglichkeit, den Angriff an den Korngrenzen (im keramischen Sinne) zu beseitigen und somit die Entstehung der zweiten Korrosionsschicht isoliert zu analysieren, um die hier ablaufenden Prozesse aufzuklären. Zuerst wurde die Morphologie der Korrosionsschicht charakterisiert. Abb. 4.58 (s.S. 97) zeigt einen korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall. Die erste Korrosionsschicht besteht aus abgerundete Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 3  $\mu\text{m}$ . Die zweite Schicht besteht aus größeren Teilchen mit einem Durchmesser von 5 bis 10  $\mu\text{m}$ . Diese Schicht ist durch dunkle Linien gekennzeichnet, die eine scharfe Abgrenzung zum unkorrodierten Material erkennen lassen.



Abb. 4.63.

Rasteraufnahme eines korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalls. Kontaktzone zwischen zweiter Korrosionsschicht und unkorrodiertem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Zur Aufklärung der Geometrie der in das unkorrodierte Material eindringenden Strukturen wurde eine einkristalline korrodierte Probe schräg zur Korrosionsschicht angesägt, geschliffen, poliert und unter einem optischen Mikroskop betrachtet.

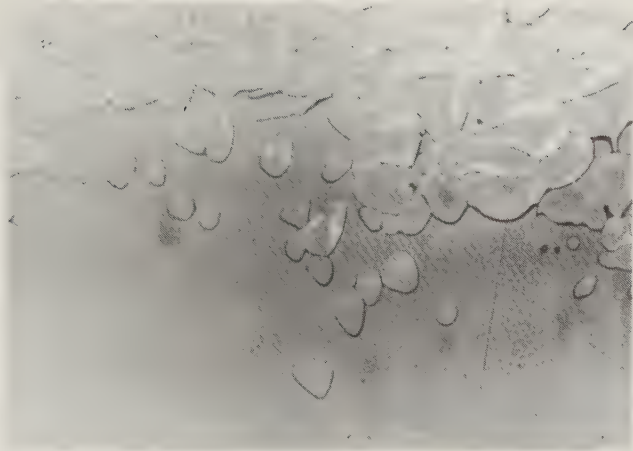


Abb. 4.64. Schräg-Schnitt durch die korrodierte Zone eines Einkristalls (optisches Mikroskop, 50 X)

Wären die in Abb. 4.63 dargestellten Strukturen tafelförmig, so müßte Abb. 4.64 viereckige Formen zeigen. Bei "fingerartigen" Strukturen müssen durch einen Schräg-Schnitt geschlossene, abgerundete Formen sichtbar werden, wie im vorliegenden Fall auch tatsächlich beobachtet.

Rasteraufnahmen der Bruchfläche an der Kontaktzone zwischen der zweiten Korrosionsschicht und dem unkorrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall unterstützen die Annahme, daß "fingerartigen" Strukturen vorliegen.

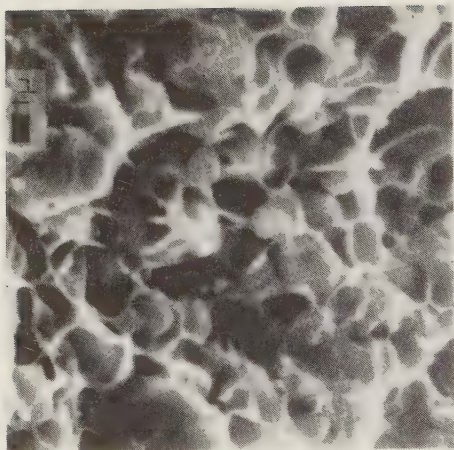


Abb. 4.65.

Rasteraufnahme der Bruchfläche eines korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalls. (Kontaktfläche der korrodierten Schicht mit dem unkorrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Helle Stellen: anhaftendes Glas)

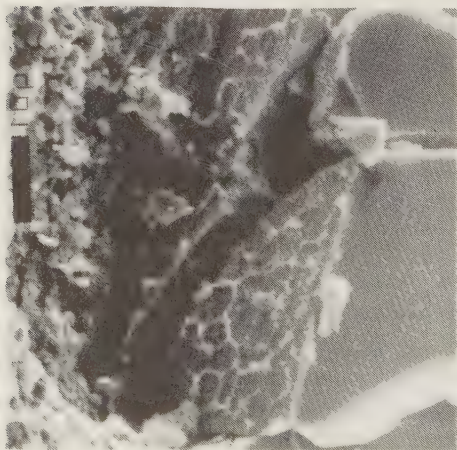


Abb. 4.66.

"Abdruck" der zweiten Korrosionsschicht auf einem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalls. (Helle Stellen: anhaftendes Glas)

Die um die fingerartigen Strukturen vorliegende Phase besteht aus Glas, wie anhand von Röntgenverteilungsbildern nachgewiesen werden konnte.



Abb. 4.67.

Rasteraufnahme eines korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalls. (1400 °C, Modellglas 1, 6 h.

Kippwinkel 45°)

Die Verteilung von Si, Ca, Y und Zr vom in Abb. 4.67 korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalls sind in Abb. 4.68 dargestellt.

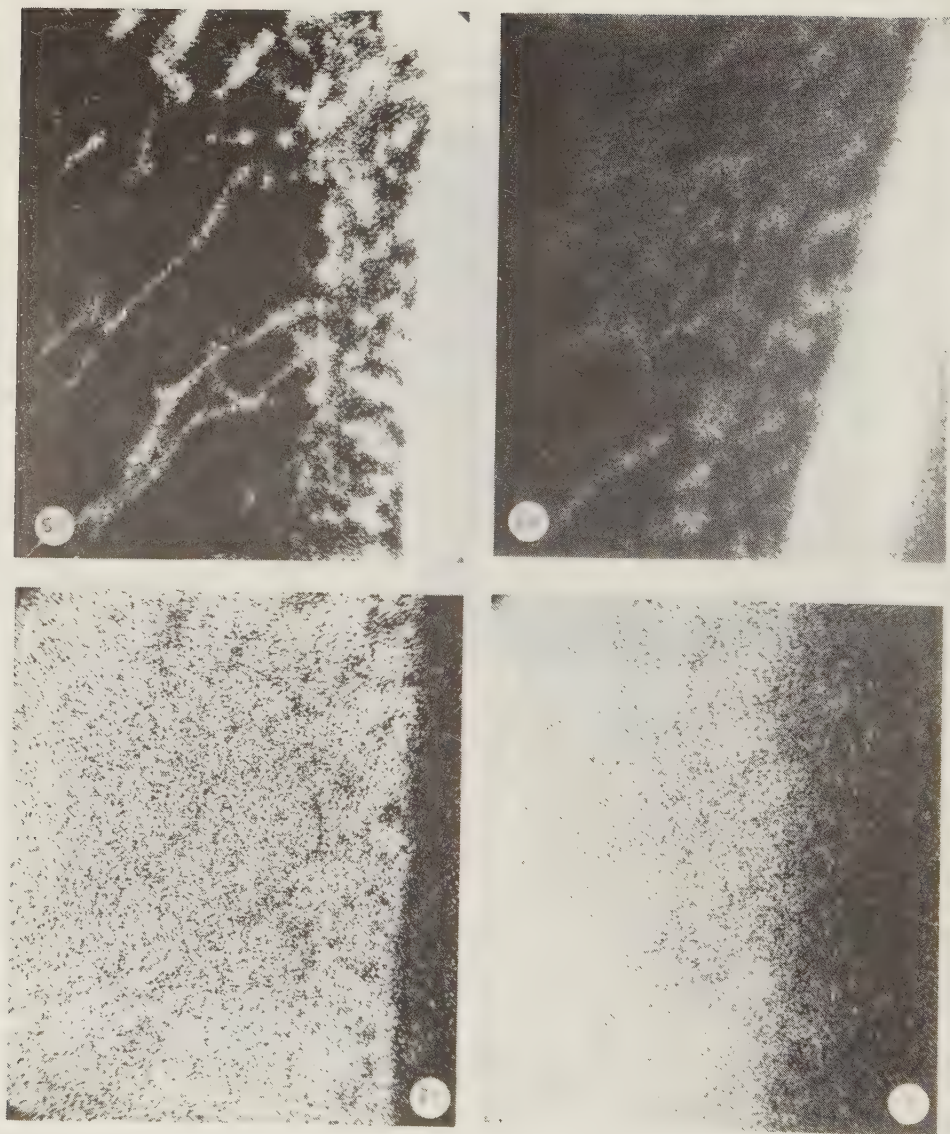


Abb. 4.68. Elementenverteilung an einem korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Einkristall (Kippwinkel  $45^\circ$ , 30 kV)

Ferner wurde versucht mittels einer EDX-Analyse zu bestimmen, in welchem Verhältnis die am Korrosionsprozess beteiligten Elemente (Y und Zr beim Einkristall; Si, Ca und Na bei der Glasschmelze) vorliegen.

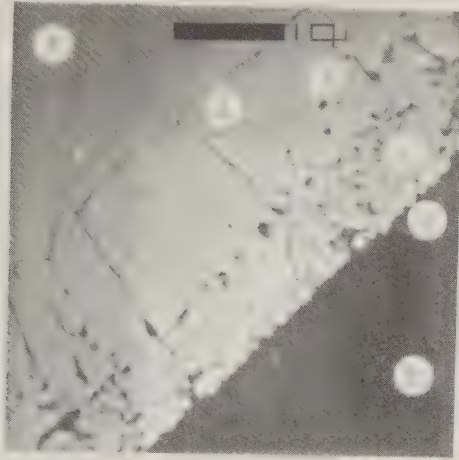
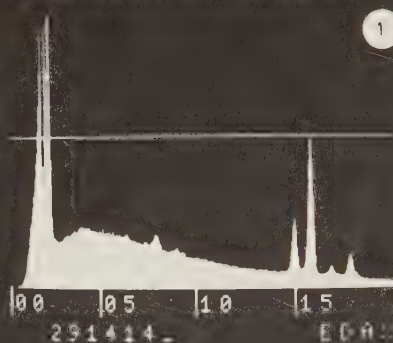


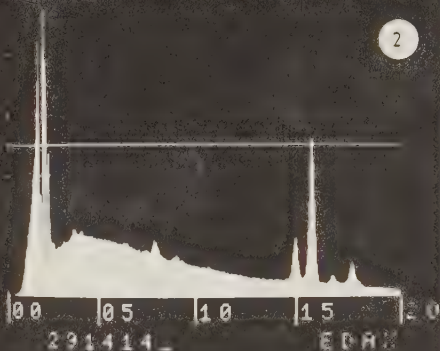
Abb. 4.69. Korrodiertes  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall (Modellglas 1)

Die dazu gehörigen Röntgenspektren sind in Abb. 4.70 dargestellt.

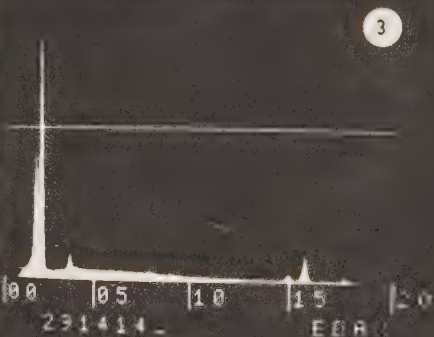
0 100SEC758938INT  
VS 10K HS 50EV/CH



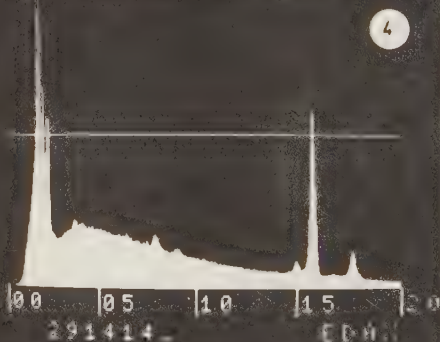
0 100SEC773596INT  
VS 10K HS 50EV/CH



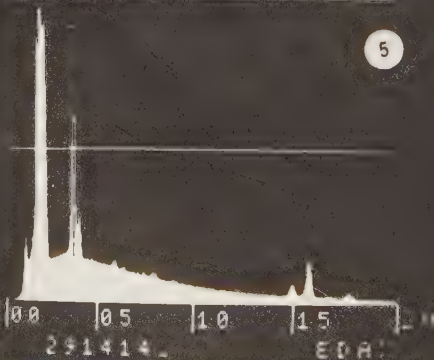
0 100SEC676898INT  
VS 50K HS 50EV/CH



0 100SEC771969INT  
VS 10K HS 50EV/CH



0 100SEC541810INT  
VS 10K HS 50EV/CH



0 100SEC534469INT  
VS 50K HS 50EV/CH

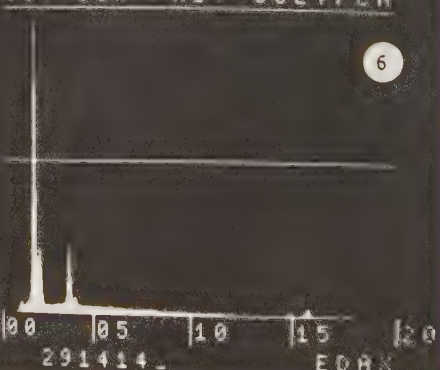


Abb. 4.70. Röntgenspektren der in Abb. 4.69 dargestellten Punkte

Spektrum 1 wurde im Kristallinneren aufgenommen und zeigt die Y- und Zr-Linien.

Spektrum 2 wurde in einem korrodierten Korn der zweiten Korrosionsschicht aufgenommen und zeigt die Y- und Zr-Linien.

Spektrum 3 wurde im "schwarzen" Punkt (ebenfalls zweite Korrosionsschicht) aufgenommen und zeigt Si, Ca sowie Andeutungen von Na. Die Y- und Zr-Linien sind gegenüber den Spektren 1 und 2 kleiner geworden.

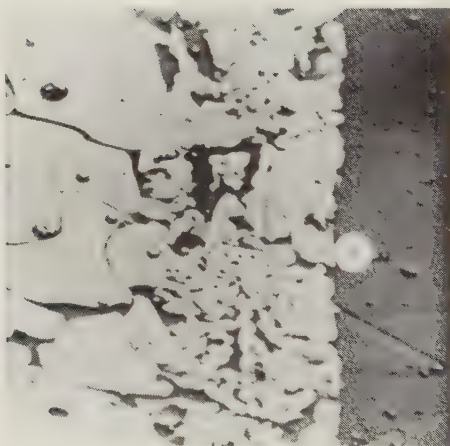
Spektrum 4 wurde in einem korrodierten Korn der ersten Korrosionsschicht aufgenommen und zeigt Zr und wenig Y.

Spektrum 5 wurde an der Grenzfläche korrodiertes  $ZrO_2$ /Glasschmelze aufgenommen und zeigt die Glaselemente Si, Ca und Na, aber nur wenig Zr und Y.

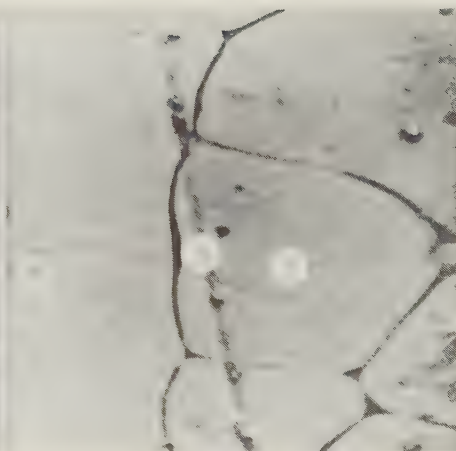
Spektrum 6 wurde in der Glasschmelze aufgenommen und zeigt Si, Ca und Na mit Spuren von Zr.

Weitere Versuche wurden unternommen um die in den Kanälen und Kügelchen vorliegende Phase zu charakterisieren, so wurden mittels einer energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse im Bereich 0 bis 10 KeV punktweise Spektren aufgenommen, die eine mikrochemische Analyse der vorliegenden Elemente liefert.

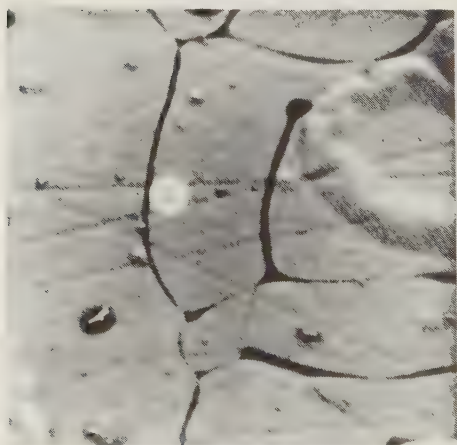
Die Analyse wurde an einem korrodierten  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Einkristall durchgeführt. Rasteraufnahmen helfen die untersuchten Punkte zu charakterisieren.



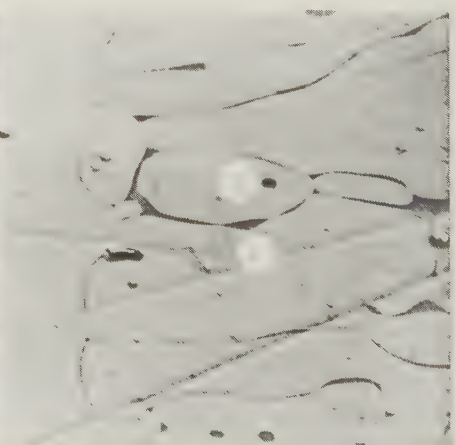
a) Erste Korrosionsschicht und Glasschmelze



b) Körner in der zweite Korrosionsschicht (Grenze zum unkorrodiertem Einkristall)



c) Körner in der zweite Korrosionsschicht (Grenze zum unkorrodierten Einkristall)



d) Zweite Korrosionsschicht (Analyalisierte Punkte der Glasphase)

Abb. 4.71. Analysierte Punkte eines korrodierten  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Einkristalls

Integriert man nun die Peaks der beteiligten Elemente und rechnet sie in Oxide um, so erhält man eine chemische Analyse der vorliegenden Phasen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 4.6. Chemische Analyse der vorliegenden Phasen in der Korrosionsschicht (Gewicht %)

| Punkt | Na <sub>2</sub> O | CaO | SiO <sub>2</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> |
|-------|-------------------|-----|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------------------------|
| 1     | 5,2               | 7,2 | 62,9             | 4,4                           | 20,4             | 0,22                                            |
| 2     | -                 | 0,5 | 4,1              | 11,8                          | 83,7             | 0,14                                            |
| 3     | -                 | 3,3 | 26,1             | 13,6                          | 56,7             | 0,24                                            |
| 4     | -                 | 3,3 | 23,9             | 16,4                          | 56,5             | 0,29                                            |
| 5     | 4,5               | 6,5 | 54,9             | 10,3                          | 24,7             | 0,42                                            |
| 6     | 3,1               | 6,5 | 54,4             | 12,3                          | 23,7             | 0,52                                            |
| 7     | -                 | -   | 3,6              | 17,3                          | 79,1             | 0,22                                            |

Die Analysen an der Korrosionsschicht lassen folgende Schlüsse zu: Das Innere eines Kornes der zweiten Korrosionsschicht, das an der Grenze zum unkorrodierten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> vorliegt, zeigt eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie das unkorrodierte Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

An der Grenze korrodierte Schicht/unkorrodiertes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> liegen Si, Ca und Na vor; dies deutet darauf hin, daß sich eine glasige Korrosionsfront gebildet hat.

Bei höheren Temperaturen liegt die dunkle Phase als Glasschmelze vor, dort wo Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> aufgelöst wird.

Die chemische Analyse von Punkt 5 zeigt Si, Ca, Na, Y und Zr. Es handelt sich um eine Glasphase ähnlicher chemischer Zusammensetzung wie die angreifende Glasschmelze, nur mit aufgelöstem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub>. Später wird auf die Entstehung der Kugeln eingegangen.

Die an Punkt 6 durchgeführte Analyse zeigt eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie die Kugel (Punkt 5). Es handelt sich um eine Glasphase, wo  $Y_2O_3$  und  $ZrO_2$  aufgelöst sind. Dies deutet darauf hin, daß Yttrium durch die Kanäle abtransportiert wird, wodurch eine Verarmung an Stabilisierungsmitteln im Einkristall hervorgerufen wird.

Konzentrationsprofile der Stabilisierungsmittel wurden mit Hilfe einer wellenlängen dispersiven Röntgenstrahlanalyse an CaO- und  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Einkristallen durchgeführt. Es soll aufgeklärt werden, ob im Inneren eines Kornes der korrodierten Zone ein Y- bzw. ein Ca-Gradient sich einstellt.

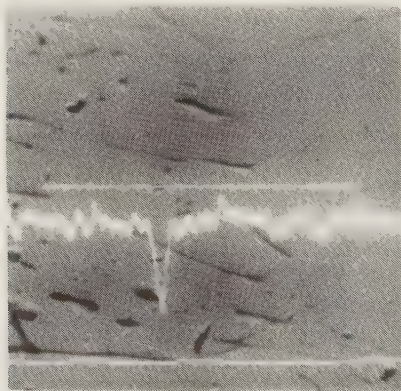


Abb. 4.76.

Zr-Profil (WDS) von einem korrodiertem CaO- $ZrO_2$ -Einkristall

— 5 µm

Abb. 4.76 zeigt, daß die Konzentration von Zr im Bereich unkorrodiertes  $ZrO_2$ /zweite Korrosionsschicht konstant bleibt. In der "Glaskugel" nimmt die Zr-Konzentration stark ab.

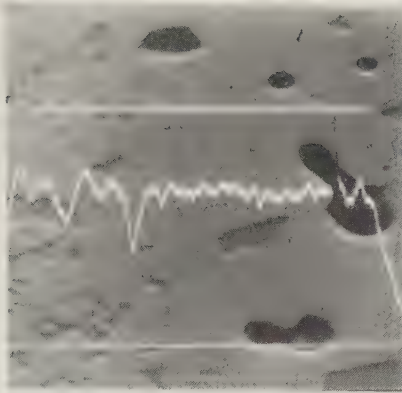


Abb. 4.77.

Zr-Konzentration am Übergang  
der zweiten zur ersten Korro-  
sionsschicht.

CaO-ZrO<sub>2</sub>-Einkristall

— 5  $\mu$ m

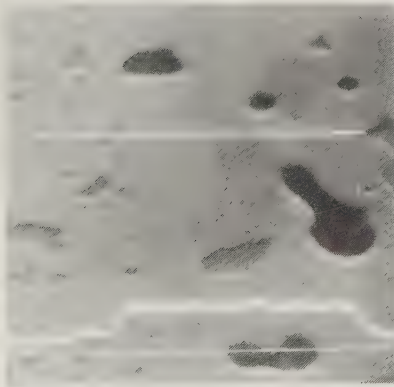


Abb. 4.78

Ca-Konzentration am Übergang  
der zweiten zur ersten Korro-  
sionsschicht.

CaO-ZrO<sub>2</sub>-Einkristall

— 5  $\mu$ m

Aus Abb. 4.77 und 4.78 geht hervor, daß am Übergang von der zweiten zur ersten Korrosionsschicht die Zr-Konzentration konstant bleibt, die Ca-Konzentration dagegen stark abnimmt.

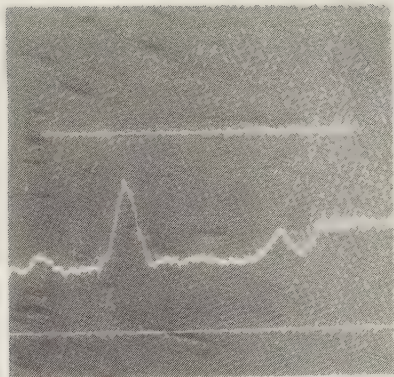


Abb. 4.79.  
Verlauf der Ca-Konzentration.  
Übergang unkorrodiertes  $\text{ZrO}_2$   
zu korrodiertem  $\text{ZrO}_2$ .  
 $\text{CaO-ZrO}_2$ -Einkristall.

— 5  $\mu\text{m}$

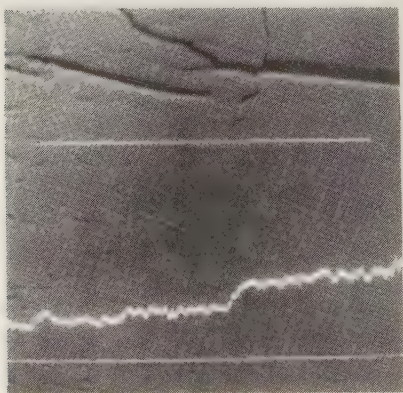


Abb. 4.80.  
Verlauf der Ca-Konzentration.  
Übergang korrodiertes zu  
unkorrodiertem  $\text{ZrO}_2$ .  
 $\text{CaO-ZrO}_2$ -Einkristall.

— 40  $\mu\text{m}$

Abb. 4.79 zeigt, daß an den mit Glas gefüllten Kanälen und Glaskugeln eine Anreicherung an Ca vorliegt.  
Aus Abb. 4.80 geht hervor, daß die Ca-Konzentration in der Übergangszone von unkorrodiertem  $\text{ZrO}_2$  zur korrodierten Schicht leicht abnimmt.

An  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  korrodierten Einkristallen wurden Y- und Zr-Konzentrationsprofile aufgenommen und zwar entlang und quer durch die Körner der zweiten Korrosionsschicht sowie an den Übergängen unkorrodiertes  $\text{ZrO}_2$ /Korrosionsschicht sowie zweiter/erster Korrosionsschicht.

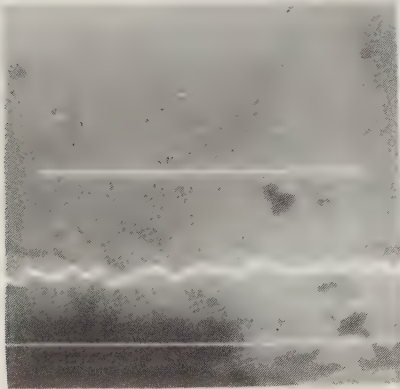


Abb. 4.81.  
Y-Konzentrationsprofil quer  
durch die Körner der zweiten  
Korrosionsschicht.  
 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall.

— 5  $\mu\text{m}$

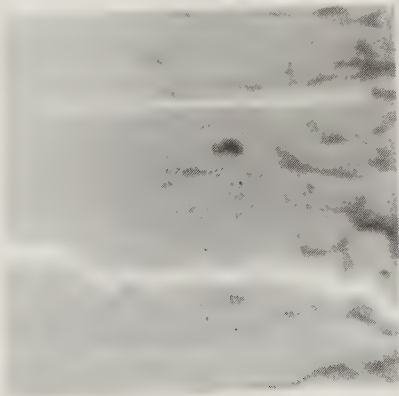


Abb. 4.82.  
Y-Konzentrationsprofil an  
der Übergangszone unkorro-  
diertes  $\text{ZrO}_2$  zu korrodierte  
Schicht.  
 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall.

— 5  $\mu\text{m}$

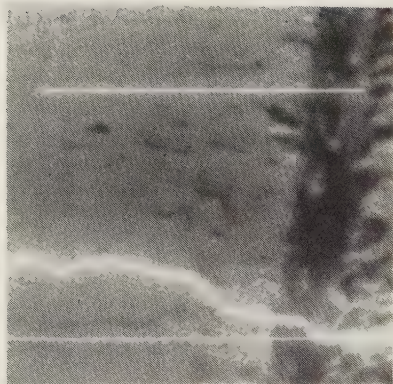


Abb. 4.83.

Y-Konzentrationsprofil an  
der Übergangszone zweiter  
zu erster Korrosionsschicht.  
 $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Einkristall.

— 5 µm

Die Y-Konzentration quer durch die Körner der zweiten Korrosionsschicht bleibt konstante durch die Körner und Kanäle. Entlang der Körner der zweiten Korrosionsschicht merkt man eine leichte Abnahme der Y-Konzentration in Richtung Glas-schmelze. Erst am Übergang stellt man eine starke Abnahme der Y-Konzentration fest.

Schließlich wurde an einem korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Einkristall eine wellenlängendispersiven Röntgenstahlanalyse auf einer kleinen Fläche des unkorrodierten  $\text{ZrO}_2$  und der korrodierten Schicht durchgeführt. (Abb. 4.84).

In Abb. 4.85 wurden die Ergebnisse der mikrochemischen Analyse aufgetragen.

In Abb. 4.86 wurden die Elementverteilungsaufnahmen dargestellt.



Abb. 4.84. Rasteraufnahme eines korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalls (Die hellen Stellen sind die analysierten Flächen)

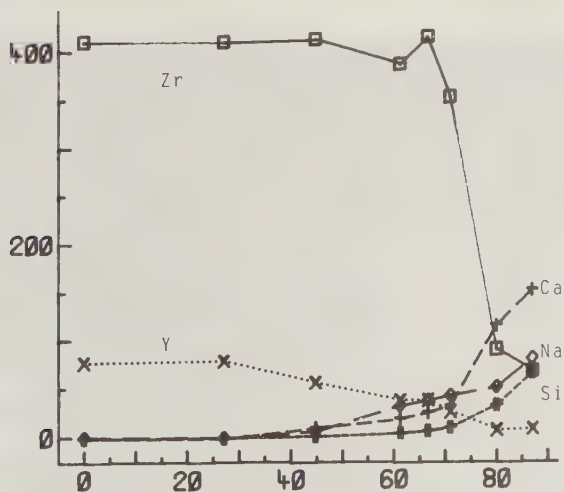


Abb. 4.85. Elementkonzentrationsprofile der in Abb. 4.84 dargestellten korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristalle

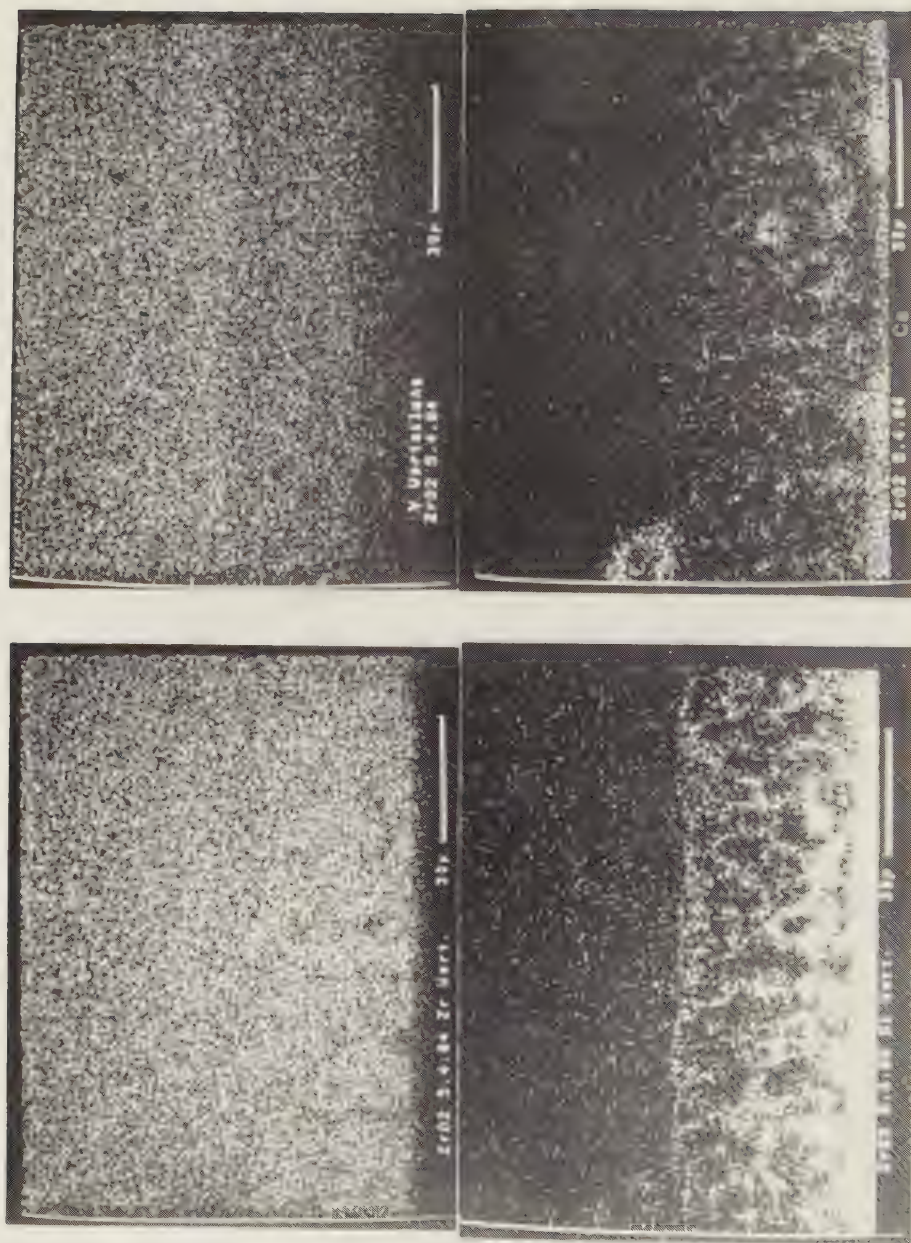


Abb. 4.86. Elementverteilung eines korrodierten Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Einkristalls (s. Abb. 4.84)

Aus Abb.4.85 geht hervor, daß die Zr-Konzentration im unkorrodierten Material sowie in der zweiten Korrosionsschicht konstant bleibt. Eine leichte Abnahme der Y-Konzentration ist in der zweiten Korrosionsschicht erkennbar.

Silicium, Calcium und Natrium sind in der Glasphase vorhanden. Im unkorrodierten  $ZrO_2$  sind diese Elemente nicht eindiffundiert.

Zur quantitativen Auswertung des  $Y_2O_3$ -Gehalts an verschiedenen Stellen der korrodierten Schicht wurden  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramiken bekannten  $Y_2O_3$ -Gehalts hergestellt. Eine Auswertung mittels WDS ermöglicht die Erstellung einer Eichkurve. Somit kann die  $Y_2O_3$ -Konzentration bestimmt werden und Ausschlüsse auf die mineralogische Zusammensetzung der vorliegenden Phasen gezogen werden.

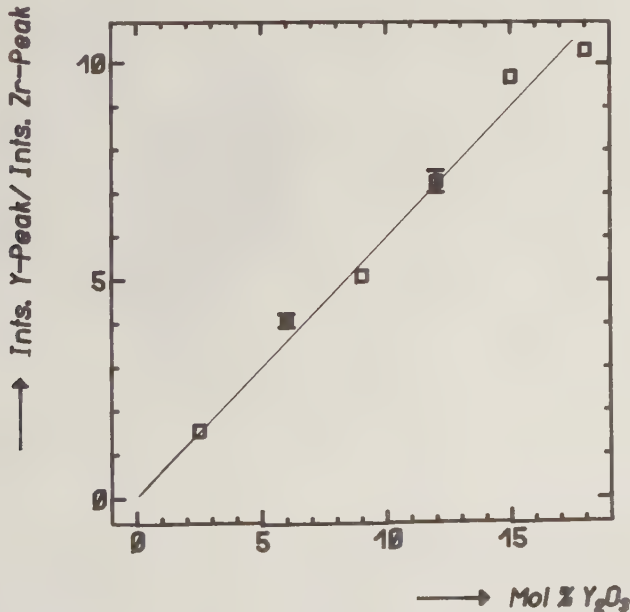


Abb. 4.87. Eichkurve zur Bestimmung des  $Y_2O_3$ -Gehalts



Abb. 4.88. Ausgewählte Punkte zur Bestimmung des  $Y_2O_3$ -Gehalts (Schematische Darstellung)

Tabelle 4.7. Bestimmung des  $Y_2O_3$ -Gehalts

| Punkt | $I_Y/I_{Zr}$ | Mol % $Y_2O_3$ | Phase     |
|-------|--------------|----------------|-----------|
| 1     | 7,57         | 12,56          | kubische  |
| 2     | 7,55         | 12,53          | "         |
| 3     | 5,43         | 9,01           | "         |
| 4     | 7,53         | 12,50          | "         |
| 5     | 7,49         | 12,43          | "         |
| 6     | 4,54         | 7,53           | "         |
| 7     | 1,49         | 2,47           | monokline |
| 8     | 1,43         | 2,37           | "         |

Eine naßchemische Analyse des Einkristalls ergab 19,8 Gew. %  $Y_2O_3$  d.h. 11,9 Mol %  $Y_2O_3$ .

Die äußere oder erste Korrosionsschicht wurde mittels Röntgenbeugung als monokline  $ZrO_2$  identifiziert, so daß die Messungen an Punkt 7 u.8 eine Bestätigung der vorherige Bestimmung sind.

#### 4.2.5.3. Theoretischer Ansatz zur Korrosionskinetik von einkristallinem kubisch stabilisierten $\text{ZrO}_2$

Yagi und Kunii (73) entwickelten ein Modell zur Bestimmung der Reaktionskinetik von kugelförmigen festen Teilchen in einem flüssigen Medium, ohne daß sich bei der Reaktion ihre Größe und Geometrie verändern.

Beim statischen Korrosionstest bleibt die korrodierte Schicht am unkorrodierten Material haften, somit können unter Berücksichtigung der hier vorliegenden Geometrie Reaktionsgleichungen entwickelt werden, die die Korrosionskinetik erklären. Zur Entwicklung der Reaktionsgleichungen wird zuerst ein reagiertes Materialvolumen betrachtet.

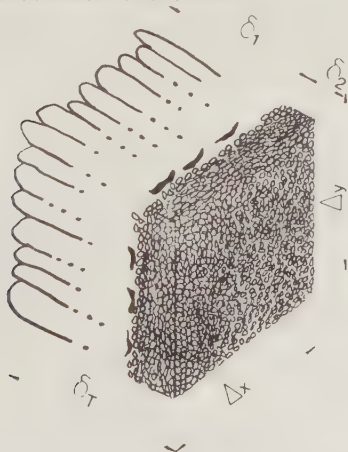


Abb. 4.89.

korrodiertes Material-  
volumen.

(Schematische Darstellung)

An der Kontaktzone zwischen unkorrodierten  $\text{ZrO}_2$  und zweiter Korrosionsschicht finden die Prozesse statt, die das Wachstum von  $\delta$  bedingen. Zwei Prozesse kommen in Frage:

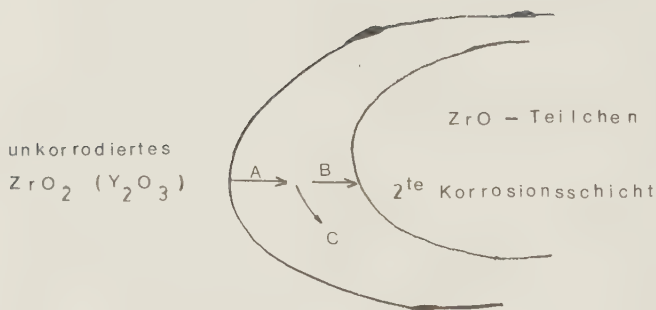


Abb. 4.90. Korrosionsprozesse an der Grenze unkorrodiertes  $\text{ZrO}_2$ /Glasphase

- (A) Auflösung von  $\text{ZrO}_2$  an der Grenze unkorrodiertes  $\text{ZrO}_2$ /Glasphase.
- (B) Diffusion des gelösten Materials durch die Glasphase. Ein Teil des gelösten diffundierten Materials wird durch den Kanal abtransportiert (C), der Rest wird an benachbarten Körnern in der zweiten Korrosionsschicht niedergeschlagen. Somit findet ein Umlösungsprozess des  $\text{ZrO}_2$  statt, der für die Aufrechterhaltung der zweiten Korrosionsschicht verantwortlich ist.

Wird der Auflösungsprozess als eine chemische Reaktion erster Ordnung aufgefaßt, so kann folgende Gleichung aufgestellt werden

$$\frac{1}{F} \frac{dN}{dt} = k_s C_Z \quad (4.12)$$

mit  $F$  = Reaktionsfläche ( $\Delta x \Delta y$ ),  $N$  = Zahl der gelösten Z-Mole,  $C_Z$  = Konzentration im Einkristall und  $k_s$  = kinetische konstante. Mit

$$N_Z = \rho_Z v \quad (4.13)$$

wobei  $\rho_Z$  = Dichte und  $v$  = Materialvolumen.

ergibt sich 
$$\frac{1}{\Delta x \Delta y} \frac{d(\rho_Z \Delta x \Delta y \delta)}{dt} = k_s C_Z \quad (4.14)$$

durch Integration erhält man

$$\rho_Z \int_0^{\delta} d\delta = k_s C_Z \int_0^t dt \quad (4.15)$$

und

$$\delta = \frac{k_s C_Z t}{\rho_Z} \quad (4.16)$$

d.h. wenn die Auflösung die Kinetik bestimmt, stellt sich eine lineare Abhängigkeit der Korrosionsschichtdicke von der Zeit ein. Wird dagegen die Kinetik durch Diffusion kontrolliert, dann gilt

$$- \frac{dN_Z}{dt} = \Delta x \Delta y Q_Z \quad (4.17)$$

mit  $Q_Z = -D_Z \frac{dC_Z}{dz}$  Diffusionsfluß  $(4.18)$

somit 
$$\frac{dN_Z}{dt} = \Delta x \Delta y D_Z \frac{dC_Z}{dz} \quad (4.19)$$

durch Umordnung und Integration ergibt sich

$$\frac{1}{\Delta x \Delta y} \frac{dN_Z}{dt} \int_0^{\delta} dz = D_Z \int_{C_{Z,G}}^{C_{Z,K}} dC_Z \quad (4.20)$$

$$\frac{\delta}{\Delta x \Delta y} \frac{dN_Z}{dt} = D_Z (C_{Z,K} - C_{Z,G}) \quad (4.21)$$

$C_{Z,K}$  = Konzentration von Z in der Keramik.

$C_{Z,G}$  = Konzentration von Z in der Glasphase.

Unter Berücksichtigung von (4.13) ergibt sich

$$\rho_Z \delta \frac{d\delta}{dt} = D_Z (c_{Z,K} - c_{Z,G}) \quad (4.22)$$

und

$$\rho_Z \int_0^\delta d\delta = D_Z (c_{Z,K} - c_{Z,G}) dt \quad (4.23)$$

somit wird

$$\delta^2 = \frac{2 D_Z (c_{Z,K} - c_{Z,G})}{\rho_Z} t \quad (4.24)$$

wobei angenommen wurde, daß  $D_Z$  (Diffusionskoeffizient) Konzentrationsunabhängig und  $c_{Z,G}$  Zeitunabhängig ist.

Für den Falle, daß die Diffusion von  $ZrO_2$  der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus wird, stellt sich ein parabolisches Wachstum der Korrosionsschicht ein.

Zu Beginn des korrosiven Angriffs, wo noch keine zweite Korrosionsschicht sich gebildet hat, wird die Korrosionskinetik durch die Auflösung von  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  in die Glasschmelze kontrolliert d.h.  $\delta \propto t$ .

Bei der Fortpflanzung der Reaktionsfront in das unkorrodierte Material wird die Korrosionskinetik durch die Diffusion des in der Glasphase aufgelösten  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  bestimmt, d.h.  $\delta \propto t^{1/2}$ . Dabei wird die eingedrungene Glasphase immer stärker mit  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  angereichert, so daß der Auflösungsprozeß langsamer wird und somit wird der Auflösungsvorgang wieder geschwindigkeitsbestimmend für die Korrosionskinetik.

Da sich die Glasphase mit  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  anreichert, nimmt die Triebkraft für das Auflösen ab, infolgedessen muß der korrosive Angriff bei einem statischen Test und bei längeren Korrosions-

zeiten zu einem Stillstand kommen. In einem dynamischen Test dagegen würde die korrodierte Schicht ständig abgetragen, so daß stets frische Glasschmelze in Kontakt mit unkorrodierten  $\text{ZrO}_2$  gelangt. Im diesem Fall würde die in der korrodierten Schicht enthaltene Information für die Aufklärung des Korrosionsmechanismus verloren gehen.

#### 4.2.5.4. Entstehung der ersten Korrosionsschicht

Die erste Korrosionsschicht wurde mittels Röntgenstrahlbeugung als monoklines  $\text{ZrO}_2$  identifiziert. Durch eine WDS-Analyse wurde festgestellt, daß die Teilchen der ersten Schicht 2,4 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  enthalten. Um dieses Phänomen zu verstehen, müssen die an der Grenze zwischen zweiter und erster Schicht ablaufenden Prozesse betrachtet werden.

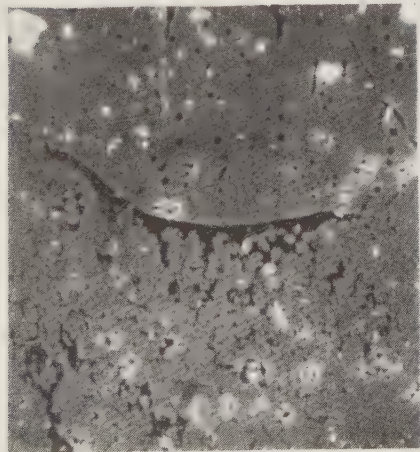


Abb. 4.91.  
Übergangszone zwischen  
der zweiten und ersten  
Korrosionsschicht

Die zweite Korrosionsschicht zeigt an der Grenze zur ersten Schicht eine  $Y_2O_3$ -Konzentration von 7,5 bis 8 Mol %. Nach dem Phasendiagramm für  $ZrO_2$  bei niedrigerem  $Y_2O_3$ -Gehalt von Ruh et. al. (74) führt dann ein weiterer Verlust an  $Y_2O_3$  zur Umwandlung in die tetragonale Phase, so daß bei der Korrosionstemperatur die kubische Phase nicht mehr stabil ist und die Umwandlung in die tetragonale Phase eintritt.

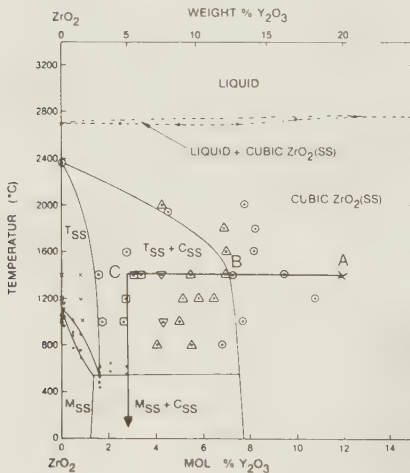


Abb. 4.92.  
Phasendiagramm des  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -Systems bei niedrigem  $Y_2O_3$ -Gehalt (nach 74) und Korrosionsverlauf bei 1400  $^{\circ}C$

Anhand des vorliegenden Phasendiagramms kann der Korrosionsprozeß erklärt werden. Bei 1400  $^{\circ}C$  befindet sich der  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Einkristall in Punkt A. Während der Fortpflanzung der Korrosionsfront im unkorrodierten Material wird ein Teil des  $Y_2O_3$  durch die Kanäle abtransportiert. Die Verluste an  $Y_2O_3$  bewirken, daß Punkt A zu B wandert. An Punkt B wird die kubische in die tetragonale Phase umgewandelt, somit gelangt das korrodierte Material im tetragonalen-kubischen Feld z.B. an Punkt C. Beim Abkühlen bis auf Raumtemperatur werden dann die tetragonalen Teilchen in die monokline Phase überführt (Punkt D).

#### 4.2.5.5. Entstehung der Glaskugeln in der zweiten Korrosionsschicht

Im der zweiten Korrosionsschicht wurden häufig hinter den Kanälen kugelförmige Einschlüsse beobachtet (s. Abb. 4.63 u. 4.94). Sie wurden als eine mit Yttrium und Zirkonium angereicherte Glasphase identifiziert. Die Kugeln entwickeln sich aus den Kanälen und sind ein Beispiel von sog. "Rayleigh-Instabilities" (75). Solche Instabilitäten wurden auch bei der Rißheilung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einkristallen (76),  $\text{MgO}$  (77) und bei der Herstellung von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (78) beobachtet.

Theoretische Ansätze sowie eine mathematische Behandlung dieses Problems liegen in der Literatur vor (75 bis 83).

Die mit Glasphase gefüllten Kanäle bilden, räumlich gesehen, eine dünne Hülle um die fingerartigen Körner der zweiten Korrosionsschicht.

Die von Nichols und Mullins (81) abgeleitete Gleichung zur Beschreibung der morphologischen Veränderungen für einen willkürlichen Rotationskörper wurde auf die Glashülle angewandt. Die normale Geschwindigkeit eines Punktes auf einer Fläche, die aufgrund von Grenzflächendiffusion eine morphologische Veränderung erfährt, wird durch

$$\frac{dn}{dt} = B \nabla_s^2 K \quad \text{beschrieben} \quad (4.25)$$

$$\text{wobei} \quad B = \frac{D_s \gamma \gamma \Omega^2}{k T} \quad (4.26)$$

mit  $\nabla_s^2$  = Oberfläche-Laplace-Operator.

$D_s$  = Oberflächendiffusionskoeffizient.

$\gamma$  = Oberflächenenergie pro Flächeneinheit.

$\gamma$  = Zahl der diffundierenden Atome pro Flächeneinheit.

$\Omega$  = Atomvolumen der diffundierenden Spezies.

$k$  = Boltzmann-Konstante.

$T$  = absolute Temperatur.

$K$  = Summe der Hauptkrümmungen am analysierten Punkt.

Für den Fall der hier vorliegenden Geometrie wurde die Analyse von Lange (78) herangezogen.

Es wird nun ein geometrisches Element der Hülle betrachtet, vgl. Abb. 4.93

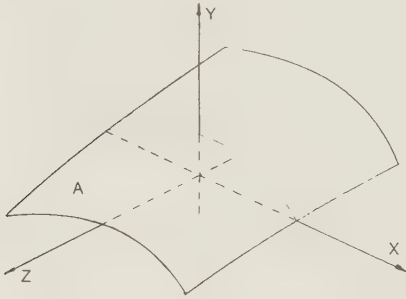


Abb. 4.93.  
Geometrisches Element  
der Glashülle

In der x-y-Ebene liegt eine Halbellipse vor. Zwei Störfunktionen wurden an der Fläche A angesetzt, nämlich

$$a = a_0 + \alpha \sin \omega_a z \quad (4.26)$$

$$b = b_0 + \beta \sin \omega_b z \quad (4.27)$$

Die Fläche A kann durch

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad \text{beschrieben werden (4.28)}$$

Für  $x = a$  und  $y = 0$  ist

$$K = \frac{a}{b^2} - \frac{\partial a}{\partial z^2} \quad (4.29)$$

$$= \frac{a_0 + \alpha \sin \omega z}{b_0 + \beta \sin \omega z} - \alpha \omega^2 \sin \omega_a z \quad (4.30)$$

Durch Entwicklung des Nenner des ersten Terms in eine Taylor-Reihe und Berücksichtigung der ersten Glieder, ergibt sich

$$K = \frac{a_0}{b_0^2} + \left[ \frac{1}{b_0^2} + \omega_a^2 \right] \alpha \sin \omega_a z - \frac{2 a_0 \beta \sin \omega_a z}{b_0^3} \quad (4.31)$$

K wird nun in Gl. 4.24 eingesetzt, somit

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{y=0} = B \left[ \frac{2 \omega_b^2 \beta a_0 \sin \omega_b z}{b_0^3} - \omega_a^2 \left( \frac{1}{b_0^2} + \omega_a^2 \right) \alpha \sin \omega_a z \right] \quad (4.32)$$

Die Geschwindigkeit von a nach außen ist

$$\frac{da}{dt} \approx \dot{a} = \dot{a}_0 + \dot{\alpha} \sin \omega_a z \quad (4.33)$$

Unter der Annahme, daß

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{y=0} = \frac{da}{dt} \quad (4.34)$$

und beim Vergleich mit Gl. 4.32 ergibt sich

$$\dot{a}_0 = 0 \quad (4.35)$$

$$\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} = - B \omega_a^2 \left[ \frac{1}{b_0^2} + \omega_a^2 \right] \quad (4.36)$$

$$\frac{2 B \omega_b a_0 \beta \sin \omega_b z}{b_0^3} = 0 \quad (4.37)$$

Aus Gl. 4.35 bis 4.37 geht hervor, daß  $a_0$  zeitinvariant ist, ferner die Hauptachse ein negatives Wachstum zeigt und  $\omega_b$  gleich Null ist. Somit folgt, daß für die Bedingung  $\omega_a \neq \omega_b$  keine Wachstum der Störungen vorliegt, d.h. es entstehen keine Kugeln.

Für den Fall  $\omega_a = \omega_b = \omega$  kann die selbe Analyse durchgeführt werden, dann ergibt sich

$$\dot{a}_0 = 0 \quad (4.38)$$

$$\text{und} \quad \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} = B \omega^2 \left\{ \frac{2 a_0 \beta}{b_0^3 \alpha} - \left( \frac{1}{b_0^2} + \omega^2 \right) \right\} \quad (4.39)$$

wobei  $(\beta/\alpha) > 0$

Die Störung wächst, wenn  $\omega_a = \omega_b = \omega$  oder  $\omega_a = n\omega_b$  (mit n ganze Zahl)

Die Wellenlänge, bei der die Wachstumsrate maximal ist, ergibt sich aus

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \left| \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} \right| = 2 B \omega \left\{ \frac{2 a_0 \beta}{b_0^3 \alpha} \left( \frac{1}{b_0^2} + 2 \omega^2 \right) \right\} = 0 \quad (4.40)$$

$$\text{und} \quad \omega_m = \frac{1}{b_0} \left( \frac{a_0 \beta}{b_0 \alpha} - \frac{1}{2} \right)^{1/2} \quad (4.41)$$

zu

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{\omega_m} = 2\pi b_0 \left\{ \frac{a_0 \beta}{b_0 \alpha} - \frac{1}{2} \right\}^{-1/2} \quad (4.42)$$

Nun wird die vorherige Analyse bei  $x = 0$  und  $y = b$  durchgeführt. Bei  $x = 0$  und  $y = b$  ist

$$K = \frac{b}{a^2} - \frac{\partial^2 b}{\partial z^2} \quad (4.43)$$

$$\text{und} \quad \frac{\dot{\beta}}{\beta} = B \omega^2 \left\{ \frac{2 b_0 \alpha}{a_0^3 \beta} - \left( \frac{1}{a_0^2} + \omega^2 \right) \right\} \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \left| \frac{\dot{\beta}}{\beta} \right| = 2 B \omega_m \left\{ \frac{2 b_0 \alpha}{a_0^3 \beta} - \left( \frac{1}{a_0^2} + 2 \omega^2 \right) \right\} \quad (4.45)$$

$$\omega_m = \frac{1}{a_0} \left( \frac{b_0 \alpha}{a_0 \beta} - \frac{1}{2} \right)^{1/2} \quad (4.46)$$

werden (4.46) und (4.41) gleich gesetzt, so resultiert

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{1}{4} \left( \frac{b_0}{a_0} \right) \left\{ \left[ 1 - \left( \frac{b_0}{a_0} \right)^2 \right] + \left[ \left( \frac{b_0}{a_0} \right)^4 + 14 \left( \frac{b_0}{a_0} \right)^2 + 1 \right]^{-1/2} \right\} \quad (4.47)$$

$$\text{und} \quad (4.48)$$

$$\lambda = 2 \pi a_0 \beta / \alpha$$

Aus (4.47) geht hervor  $\beta = \kappa_1 \alpha$  mit  $\kappa_1 > 0$  (4.49)

wird nun

$$\dot{\alpha} = \frac{B}{b_0^4} \left( \frac{a_0}{b_0} \kappa_1 - \frac{1}{2} \right)^2 \alpha \quad (4.50)$$

sei

$$\kappa_2 = \frac{B}{b_0^4} \left( \frac{a_0}{b_0} \kappa_1 - \frac{1}{2} \right)^2 \quad (4.51)$$

dann

$$\dot{\alpha} = \kappa_2 \alpha \quad (4.52)$$

und

$$\alpha = \alpha_0 e^{\kappa_2 t} \quad (4.53)$$

mit  $\alpha_0 = k t e$ , und  $t = \text{Zeit}$

Analog kann abgeleitet werden, daß

$$\beta = \beta_0 e^{\kappa_4 t} \quad (4.54)$$

werden nun (4.53) und (4.54) in (4.28) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\frac{x^2}{(a_0 + \alpha_0 e^{\kappa_2 t \sin(\omega z)})^2} + \frac{y^2}{(b_0 + \beta_0 e^{\kappa_4 t \sin(\omega z)})^2} = 1 \quad (4.54)$$

Da  $k_2 = 0$  und  $k_4 = 0$  wird an der Stelle, wo die Wachstumsrate maximal ist, die Störung wachsen und zur Bildung von Glaskugeln führen. Die Einführung einer sinoidalen Störungsfunktion spiegelt sehr gut die experimentelle Beobachtungen, daß die Kugel periodisch auftreten, wieder.

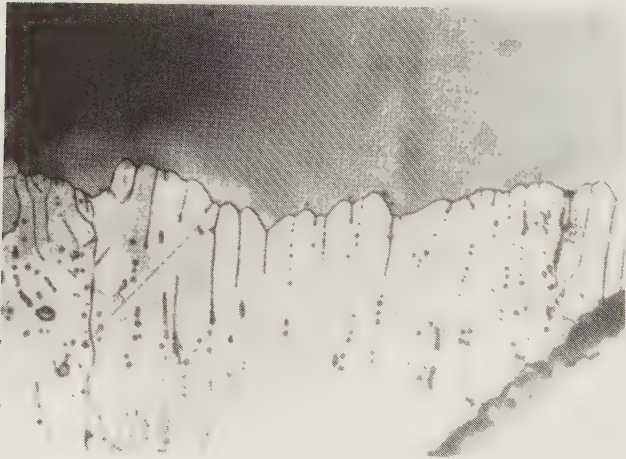


Abb. 4.94. Entstehung von Glaskugeln in einem korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Einkristall

#### 4.2.5.6. Entstehung des Y- bzw. Ca-Gradienten in den Körnern der zweiten Korrosionsschicht

Im Inneren der Körner der zweiten Korrosionsschicht wurde eine leichte Abnahme des Stabilisierungsmittels (Yttrium bzw. Calcium) beobachtet (s. Abb. 4.76 bis 4.83). Im unkorrodierten Material ist die Y- bzw. Ca-Konzentration konstant geblieben.

Wäre ein Diffusionsprozeß im Einkristallinneren für die beobachtete Konzentrationsabnahme verantwortlich, dann müßte im unkorrodierten Material auch ein Gradient vorliegen, da dies nicht der Fall ist, wird folgendes Prozeß für die Entstehung der Y- bzw. Ca-Gradienten verantwortlich gemacht:

Wenn die Reaktionsfront in das unkorrodierte Material eingringt, werden  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  bzw.  $ZrO_2$  und  $CaO$  aufgelöst. Das aufgelöste Material kann entweder durch die Glasschicht abtransportiert oder im  $ZrO_2$ -Gitter (zweite Korrosionsschicht) eingebaut werden. Beide Prozesse konkurrieren miteinander, nämlich Abtransport und Einbau des Y bzw. Ca.

Die durchgeführten EDS- sowie WDS-Analysen sprechen dafür, daß der Abtransport schneller als der Einbau erfolgt. Der Einbau wird durch die Stabilisierungskinetik gehemmt und der Abtransport durch die dynamischen Verhältnisse unterstützt. Die beobachteten Gradienten sind somit eine Momentaufnahme des Verhältnis Einbau/Abtransport.

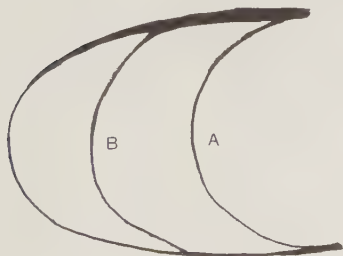


Abb. 4.95.  
Zeitlicher Verlauf der  
Korrosionsfront

Als die Korrosionsfront durch A gelaufen ist, wurde aus den aufgelösten Yttrium mehr abtransportiert als in  $ZrO_2$ -Gitter eingebaut. Als die Front in das unkorrodiertes Material eindringt reichert sie sich mit Yttrium, so daß mehr davon zur Verfügung steht, um in das  $ZrO_2$ -Gitter eingebaut zu werden. Bei B ist das Verhältnis Einbau/Abtransport größer geworden, so daß in B mehr Yttrium festgestellt werden kann als in A. Aufgrund dieses Prozesses beobachtet man den "Y-Gradient".

#### 4.2.5.7. Untersuchungen an polykristallinem kubisch stabilisierten Zirkondioxid

Bei polykristallinen Materialien muß mit einem Korngrenzeneffekt gerechnet werden. Die Korrosionskinetikkurven haben gezeigt, daß beim Einkristall aufgrund der Bildung der zweiten Korrosionsschicht der korrosive Angriff schneller stattfindet als bei polykristallinen Materialien. Hinzu kommt noch der Effekt, daß beim  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Einkristall der  $Y_2O_3$ -Gehalt 12 Mol % beträgt, während dieser bei den untersuchten polykristallinen Materialien zwischen 8 und 9 Mol % liegt.

An polykristallinen  $Y_2O_3$ -stabilisierten Materialien wurden Y-Konzentrationsprofile mittels EDS- und WDS-Analysen aufgenommen, dabei wurde festgestellt, daß in den Körnern, die an der korrodierten Zone liegen, auch ein leichter Y-Konzentrationsgradient vorliegt, wobei die Fortpflanzung der Korrosionsfront durch die Korngrenzen gehemmt wird. Aufgrund des  $Y_2O_3$ -Gehalts und des Korngrenzeneffekts wird die Bildung einer zweiten Korrosionsschicht verhindert. Trotzdem konnte, an Materialien bei denen Korngröße über 10  $\mu m$  beträgt, die Bildung einer dünnen Schicht beobachtet werden.

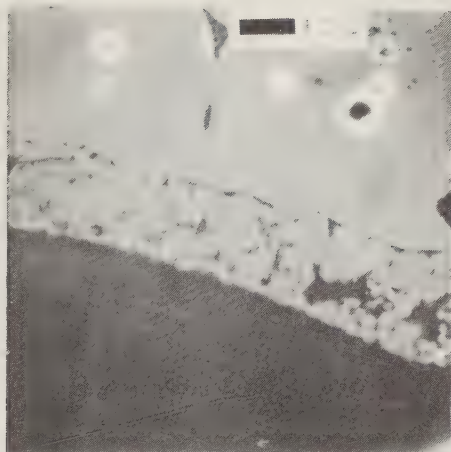


Abb. 4.96. Bildung einer zweiten Korrosionsschicht  
in einem polykristallinem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -  
Material

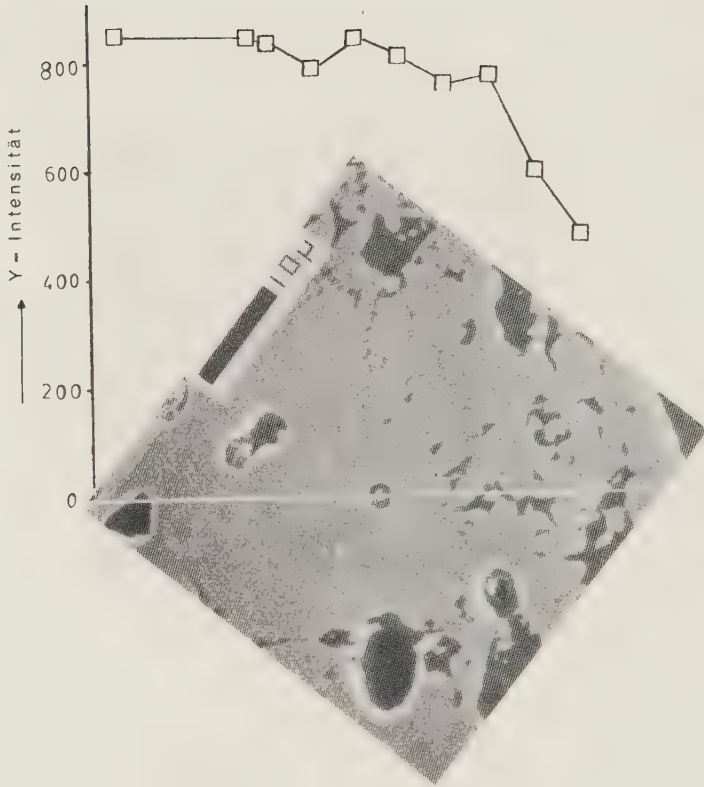


Abb. 4.97. Y-Konzentrationsgradient an einem korrodierten polykristallinen  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Material (EDS)

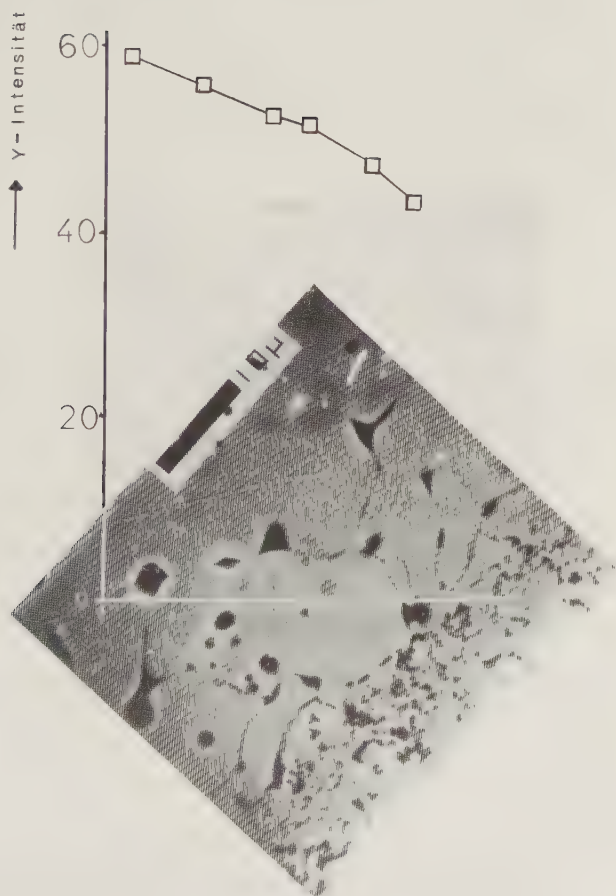


Abb. 4.98. Y-Konzentrationsgradient an einem korrodierten  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Material (WDS, Y-TAP,  $\lambda = 69,925$ )

Der vorgeschlagene Korrosionsmechanismus trifft bei polykristallen zu, da aber die Bildung einer zweiten Korrosionsschicht durch die Korngrenzen gehemmt wird, zeigen die Polykristalle eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die Einkristalle. Voraussetzung dafür ist jedoch eine hohe Dichte bzw. stabile Korngrenzen. Bei Materialien, die eine niedrige Dichte besitzen, kann die Glasschmelze durch die Korngrenzen eindringen und einen starken korrosiven Angriff verursachen.

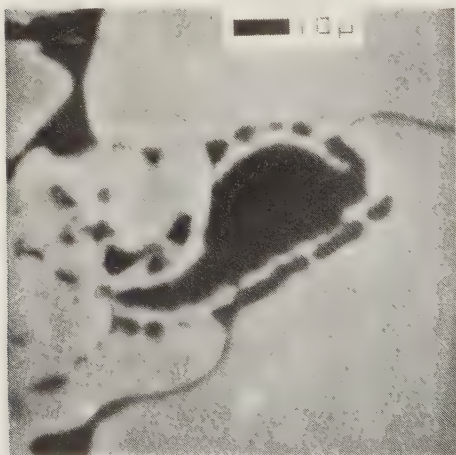


Abb. 4.99.

korrosiver Angriff  
an der Korngrenze

Durch Zugabe von 2 bis 4 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können 8 bis 9 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Keramiken eine hohe Dichte und stabile Korngrenzen erreichen.

## 5. DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

In der vorliegenden Arbeit wurde die Sinterfähigkeit von kubisch stabilisiertem Zirkondioxid sowie seine Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen untersucht.

Der Einfluß verschiedener verfahrenstechnischer Schritte sowie die Anwendung von Sinterhilfsmitteln auf die Sinterdichte von  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  und die Auswirkung auf seine Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen wurden untersucht, um herauszufinden, wie die Beständigkeit von  $ZrO_2$ -Keramiken erhöht werden konnte.

### 5.1. Sinterfähigkeit von kubisch stabilisiertem $ZrO_2$

Das Sintern von kubisch stabilisiertem  $ZrO_2$  aus kommerziellen Pulvern verlangt Temperaturen über 1800 °C. Die Sinterversuche an 8 Mol % kubisch stabilisiertem  $ZrO_2$  haben gezeigt, daß sogar nach 8 Stunden bei 1700 °C die Dichte bei 92 % der theoretischen Dichte liegt, somit ist die Porosität des Materials noch zu hoch, um es als Sauerstoffsensor einzusetzen.

Zur Herstellung von Sauerstoffsensoren für den Einsatz in Glasschmelzen wird verlangt, daß:

1. Die elektrische Leitfähigkeit bei der Einsatztemperatur hoch sein soll, wobei die Überföhrungszahl möglichst bei 1 liegen sollte.
2. Die Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen soll möglichst hoch sein.

Auf diesen beiden Gründe wurde versucht die verfahrenstechnische Schritte so zu verbessern, um möglichst dichte Materialien herzustellen.

Die Anwendung von Sinterhilfsmitteln hat den Zweck, die Sintertemperatur herabzusetzen und verbesserte Korngreneigenschaften zu erzielen, ohne dabei die elektrischen Eigenschaften des Materials zu beeinträchtigen.

Das Misch- und Mahlverfahren mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln schlug fehl aufgrund des Abriebes der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln, wodurch starke Inhomogenitäten ins Pulver gebracht werden. Infolgedessen wird die Zusammensetzung des Pulvers verändert. Die entstandenen länglichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen verursachen im gesinterten Material längliche Poren, die einen geringen Widerstand gegenüber dem Angriff der Glasschmelzen bieten. Deshalb sind solche Materialien als Sensoren ungeeignet.

Mit Hilfe des Suspensionsvermischungsverfahrens ist es gelungen homogene Pulver herzustellen. Dieses Verfahren wurde zum Mischen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Pulvern mit Sinterhilfsmitteln erfolgreich eingesetzt.

Die Herstellung von keramischen Pulvern nach dem Gelverfahren ermöglicht die Erzeugung von homogenen feinen Pulvern. Daraus ließen sich Materialien herstellen, die eine höhere Dichte aufweisen als Pulver die durch Vermischung von Oxiden erzeugt wurden. Dieser Effekt ist auf die besser Homogenität sowie höhere Feinheit des nach dem Gelverfahren hergestellten Pulvers zurückzuführen.

Das Schlickerverfahren bietet die Möglichkeit mittels eines halbchemischen Prozesses Sinterhilfsmittel zum  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  beizumischen. Damit wird die Homogenität des Pulvers verbessert. Dieses Verfahren ist chemisch und praktisch gesehen leichter durchzuführen als das Gelverfahren, wo mit großen Gelvolumina gearbeitet werden muß.

Das Zirkoxid-Pulver ist ein gegenüber Verunreinigungen sehr empfindliches Material, daher wurde versucht, bei der Herstellung von Presslingen keine Fremdstoffe ins  $\text{ZrO}_2$  einzuführen. Das Pressen in Metallmatrizen hat den Nachteil, daß Metall an der Oberfläche des Presslings haften bleiben kann; beim Sintern würde dann eine metallische flüssige Phase entstehen, die im gesinterten Material elektronische Leitfähigkeit verursachen würde. Das isostatische Pressen hat die Vorteile eine homogene Dichteverteilung im Pressling zu erzeugen.,

allerdings muß dabei das Eindringen vom Druckübertragungsmedium (Öl) in die Kautschukform vermieden werden. Das Vorevakuieren der in der Kautschukform enthaltene Luft bringt den Vorteil, daß die Form gasdicht abgesiegelt ist und eine höhere Dichte gegenüber den nicht evakuierten Presslingen erreicht. Die Auswirkung ist, daß eine höhere Sinterdichte erzielt wird.

Da die Verdichtungsrate und die Stabilisierungskinetik (58,84) vom  $Y_2O_3$ -Gehalt abhängig sind, wurden mittels des Gelverfahrens sowie Suspensionsmischens Materialien mit verschiedenen  $Y_2O_3$ -Konzentrationen hergestellt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß Materialien mit 8 bis 9 Mol %  $Y_2O_3$  die höchste Sinterdichte erreichen.

Durch die Verwendung von Sinterhilfsmitteln ist es möglich eine höhere Dichte zu erreichen sowie eine niedrigere Restporosität zu erzielen, wobei nicht allein die Größte Dichte die erhöhte Beständigkeit der Materialien erklärt.

Das  $Y_2O_3$ -stabilisierte  $ZrO_2$  könnte mit  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $LiF$  und  $SiO_2$  dichtgesintert werden. Das  $Al_2O_3$  bildet beim Sintern eine flüssige Phase, die die Sinterkinetik beschleunigt. Der  $MgO$ -Zusatz hat auch Vorteile beim Sintern gebracht; Wu et.al. (85) konnten nachweisen, daß  $MgO$  die Oberflächendiffusion in  $ZrO_2$  reduziert, daher zeigt  $MgO$  eine positive Wirkung als Sinteradditiv. Das  $LiF$  wurde als Sinterzusatz verwendet, weil es eine flüssige Phase bildet und schließlich verdampft.

Die Wirkung von  $LiF$  auf die Sinterdichte von  $ZrO_2$  ist positiv. Der Effekt des  $LiF$  auf die Leitfähigkeit und Überföhrungszahl wurde nicht bestimmt. Messungen dieser beiden Parameter würden zu einer Entscheidung föhren, ob  $LiF$  als Sinterzusatz geeignet ist.

Das  $SiO_2$  wurde verwendet, weil in diesem Fall der Effekt der inneren Destabilisierung deutlich zustandekommt, d.h. während des Sinterns bildet sich eine flüssige Phase, die die  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Körner angreift. Solche Materialien weisen eine niedrige Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen auf.

Ein ähnlicher Effekt wurde an  $CaO$ - $ZrO_2$ -Keramiken beobachtet,

wenn  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterzusatz verwendet wurde. Kosmak et.al. (86) konnten nachweisen, daß CaO- und MgO-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  im Kontakt mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Diffusion von Calcium bzw. Magnesium in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase destabilisiert wurde.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bleibt dagegen stabil. Auf die Auswirkungen der verwendeten Sinterzusätze auf die Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

## 5.2. Korrosionsbeständigkeit von kubisch stabilisiertem Zirkondioxid in Glasschmelzen

Die auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis selbsthergestellten sowie kommerzielle Keramiken wurden auf ihre Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen untersucht. Die Ziele die dabei verfolgt wurden, sind die Bestimmung der Korrosionskinetik und des Korrosionsmechanismus. Zu diesem Zweck wurde ein statischer Korrosionstest entwickelt, der es ermöglicht: erstens die verschiedenen Materialien quantitativ miteinander zu vergleichen und zweitens, die in der Korrosionsschicht enthaltene Information zurückzugewinnen und Rückschlüsse auf den Korrosionsmechanismus zu ziehen.

Bei den selbsthergestellten Keramiken konnte der Einfluß verschiedener verfahrenstechnischer Schritte auf das Sinterverhalten und die späteren Auswirkungen auf die Stabilität der Keramiken in Glasschmelzen untersucht werden. Somit ist es möglich das Korrosions- mit dem Sinterverhalten zu korrelieren.

Als erstes wurde experimentell festgestellt, daß die  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kubisch stabilisierten Keramiken eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die CaO- und MgO- $\text{ZrO}_2$ -Keramiken aufweisen; dies ist auf die bessere Anpassung des Yttrium- gegenüber des Calcium- bzw. Magnesium-Kations im  $\text{ZrO}_2$ -Gitter zurückzuführen.

Tabelle 5.1. Vergleich zwischen  $Zr^{4+}$  und Stabilisierungskationen

| Ion       | ionischer<br>Radius (Å) | Radius-<br>unterschied (Å) | Ladungs-<br>unterschied |
|-----------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| $Zr^{4+}$ | 0,82                    | 0                          | 0                       |
| $Y^{3+}$  | 0,96                    | 0,14                       | -1                      |
| $Mg^{2+}$ | 0,66                    | -0,16                      | -2                      |
| $Ca^{2+}$ | 1,03                    | 0,21                       | -2                      |

Aufgrund des Radius- und Ladungsunterschiedes ist beim  $Y_2O_3$  eine höhere Stabilität im  $ZrO_2$ -Gitter zu erwarten.

Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, daß die optimale  $Y_2O_3$ -Konzentration als Stabilisierungszusatz bei 8 bis 9 Mol% liegt. Die höchste Korrosionsbeständigkeit wurde im selben Konzentrationsbereich erzielt. Hinzu kommt, daß die höchste Leitfähigkeit bei 8 Mol %  $Y_2O_3$  liegt. Deshalb wird für den Einsatz von  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  als Sauerstoffsensor in Glasschmelzen eine  $Y_2O_3$ -Konzentration von 8 bis 9 Mol % empfohlen.

Die Verwendung von Sinterhilfsmitteln hat auch Konsequenzen für die Korrosionsbeständigkeit; so ist aus den experimentellen Ergebnissen abzuleiten, daß das  $SiO_2$  negative Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit ausübt. Schon beim Sintern bildet sich eine flüssige Phase, die das  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Material angreift, somit entstehen Keramiken, die instabile Korngrenzen aufweisen und nicht in der Lage sind Widerstand gegen den korrosiven Angriff der Glasschmelze zu leisten. Daher sollte die Anwesenheit von  $SiO_2$  weder als Sinterhilfsmittel noch als Verunreinigung erlaubt werden.

Das LiF brachte, im untersuchten LiF-Konzentrationsbereich, ab 1 Mol % eine leichte Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit.

4 Mol % MgO sowie niedrige MgO-Konzentrationen bewirken eine Zunahme der Korrosionsbeständigkeit. Eine Erhöhung der MgO-Konzentration über 4 Mol % könnte als Folge haben, daß das MgO mit dem  $Y_2O_3$  als Stabilisierungsmittel konkurriert, somit würde die Keramik die Eigenschaften der MgO- $ZrO_2$ -Materialien übernehmen und eine niedrigere Stabilität in Glasschmelzen aufweisen. Durch Verwendung von niedrigeren MgO-Konzentrationen als Sinterhilfsmittel wird die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Die Auswirkungen dieses Sinterhilfsmittel auf die Stabilität der Keramiken in Glasschmelzen wurde nicht vollkommen untersucht. Im Bereich 0,5 Mol % können korrosionsbeständige Materialien hergestellt werden.

Die Auswirkungen des  $Al_2O_3$  auf die Korrosionsbeständigkeit wurden als Funktion der  $Al_2O_3$ -Konzentration sowie des Herstellungsverfahrens untersucht. Eine Zugabe von 2 bis 4 Mol %  $Al_2O_3$  hat eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit einer 8 Mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ -Keramik gebracht.

Dieser Effekt konnte mit dem statischen Korrosionstest nachgewiesen werden. Ferner wurden aus diesen Keramiken Sensoren hergestellt, die in Laborversuchen eingesetzt wurden (17).

Gegenüber den für diesen Zweck vorher verwendeten Materialien (8 Mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ) zeigen die mit 2 bis 4 Mol %  $Al_2O_3$  gesinteren Keramiken Standzeiten die um einen Faktor 10 bis 15 höher liegen; dies ist auf die verbesserte Restporosität, die bei 5 % liegt, sowie die verbesserte Korngrenzenstabilität zurückzuführen.

Der  $Al_2O_3$ -Zusatz wurde nach vier verschiedenen Verfahren zu 9 Mol %  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  beigemischt:

- Durch gleichzeitiges Mischen und Mahlen mit  $Al_2O_3$ -Kugeln. Der Abrieb der  $Al_2O_3$ -Kugeln führt zu einer unerwünschten Veränderung der Zusammensetzung und Morphologie des Pulvers, daher scheidet dieses Verfahren aus.
- Durch einfaches Naßmischen in Isopropanol ließen sich Materialien herstellen, die eine hohe Beständigkeit aufweisen, die jedoch etwas niedriger liegt als die, die an Proben, welche nach dem Isopropanolvermischungsverfahren hergestellt wurden.

- Das Schlickerverfahren ermöglicht eine sehr homogene Beimischung der beteiligten Komponenten. Die nach diesem Verfahren hergestellten Keramiken besitzen auch eine hohe Korrosionsbeständigkeit in Glasschmelzen.

Die selben guten Ergebnisse wurden mit einem kommerziellen Produkt erreicht; hierbei handelte es sich um ein 9 Mol %  $Y_2O_3$ -kubisch stabilisiertes  $ZrO_2$  der Firma Feldmühle. Man kann daraus schließen, daß die hohe Korrosionsbeständigkeit von Materialien auf  $ZrO_2$ -Basis mit 8 bis 9 Mol %  $Y_2O_3$  eine wesentliche Eigenschaft dieses Mischkristalles ist.

Die Zugabe von  $Al_2O_3$  zu CaO-stabilisiertem  $ZrO_2$  hat zwar die Korrosionsbeständigkeit erhöht, aber Destabilisierungserscheinungen der CaO- $ZrO_2$ -Körner lassen bezweifeln, ob die elektrischen Eigenschaften keine Schaden davontragen. Selbst die besten Ergebnisse mit CaO- $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  übertreffen nicht die von  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ .

Die Untersuchungen an einkristallinem CaO- und  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  sowie die Beobachtungen an polykristallinem  $ZrO_2$  haben die Erstellung eines Korrosionsmechanismus ermöglicht.

Die Korrosionserscheinung muß als eine Wechselwirkung zwischen Keramik und Glasschmelze betrachtet werden, denn am Anfang des korrosiven Angriffs, wo die Glasschmelze noch frisch ist, überwiegt ein Auflösungsprozeß. Die in der Nähe der Korrosionszone vorliegende Glasschmelze reichert sich mit  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  an, wodurch der Angriff gehemmt wird.

An den Einkristallen wurde experimentell festgestellt, daß zwei Prozesse für die Korrosion verantwortlich sind, nämlich Auflösung und Diffusion.

Durch den Verlust an Stabilisierungsmitteln wird die korrodierte Schicht, bei der Versuchstemperaturen, von der kubischen in die tetragonale Phase umgewandelt. Bei Raumtemperatur beobachtet man dann die monokline Phase.

Die höchsten Korrosionsbeständigkeiten weisen Keramiken auf, die aus monoklinem  $\text{ZrO}_2$  mit Zugabe von 8 bis 9 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 2 bis 4 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt wurden.

Besondere Maßnahmen bei den verfahrenstechnischen Schritten, wie das Vorevakuieren erhöhen die erreichbare Sinterdichte und wirken sich beständigkeitserhöhend auf die Keramik aus.

Durch geeignete Auswahl von Sinterhilfsmitteln ist es möglich korrosionsbeständige Keramiken herzustellen, die sich als Sauerstoffsensormaterial einsetzen lassen.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Glasschmelzen werden Festelektrolyten eingesetzt, an die folgende Anforderungen gestellt werden: sie sollen eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen (  $10 \text{ ohm cm}$  ), wobei die Überföhrungszahl 0,99 sein soll. Ferner sollen die Festelektrolytmateriellen feuerfest sein und eine hohe chemische Stabilität in Glasschmelzen bei der Einsatztemperatur besitzen.

Mischkristalle aus  $\text{CaO}$ -,  $\text{MgO}$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - kubisch stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  besitzen eine Fluoritstruktur mit Sauerstoffleerstellen und zeigen daher eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit.

Die Herstellung eines Festelektrolytmateriells ist auf keramischen Wege möglich, wobei die Sinterfähigkeit des stabilisierten bzw. zu stabilisierenden  $\text{ZrO}_2$  das Hauptproblem ist. Durch chemische und halbchemische Verfahren ist es möglich Sinterfähige Pulver herzustellen. Handelsübliche Pulver können mit Sinterhilfsmitteln zu einer hohen Dichte gebracht werden, die sich günstig auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt.

Bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit konnten die Auswirkungen verschiedener verfahrenstechnischer Schritte auf die Korrosionsbeständigkeit von Materialien auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis experimentell erfaßt werden. So wurde festgestellt, daß das Mischen von handelsüblichen Pulvern in einer Isopropanolsuspension sinterfähige Pulver erzeugt.

Das Gelverfahren läßt zwar homogene feine Pulver herstellen, hat aber den Nachteil, daß große Gelvolumina behandelt werden müssen um relativ kleine Pulvermengen zu bekommen.

Eine einfachere halbchemische Methode stellt das Schlickerverfahren dar, wobei das Sinterhilfsmittel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingeföhrt werden kann.

Handelsübliches monoklines und vorstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  läßt sich durch Zugabe von Sinterhilfsmitteln zu hohen Dichten sintern. Die Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$ , sei es als Sinterzusatz oder als Verunreinigung muß vermieden werden, da diese Substanz bereits

während des Sinterns zu einer Destabilisierung der kubischen  $\text{ZrO}_2$ -Phase führt, wodurch die hergestellten Keramiken korrosionsauffällig werden und somit nicht geeignet sind um als Sauerstoffsensoren eingesetzt zu werden.

Korrosionsbeständige Festelektrolyte lassen sich als Keramiken herstellen, wenn die Zusammensetzung bei 8 bis 9 Mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 2 bis 4 Mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt und der Rest als monoklines  $\text{ZrO}_2$  vorliegt.

## 7. LITERATURVERZEICHNIS

1. Brook, R.J.  
Defect structure of ceramics materials.  
In: Electrical conductivity in ceramics and glas, S. 179-267., Ed. N. M. Tallan, Marcell Dekker Inc. New York 1974.
2. Nernst, W.  
Über die elektrolitische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen.  
J. Electrochem. Soc. 6(1899) S. 41.
3. Kiukkola, K. und Wagner, C.  
Measurements of galvanic cells involving solid elektrolytes.  
J. Electrochem. Soc. 104(1957) S. 379.
4. Hund, F.  
Die Fluoritphase im System  $ZrO_2$ -CaO.  
Ihre Fehlordnung und das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit.  
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55(1951) S. 363-366.
5. Möbius, H.H.  
Sauerstoffionenleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten.  
Teil I: Über die Sauerstoffionenleitung fester Körper und die unipolare Ionenleitung bei Fluoritstrukturen.  
Z. Chemie, 2(1962) S. 100-106.
6. Möbius, H.H.  
Sauerstoffionenleitende Festelektrolyten und ihre Anwendungsmöglichkeiten.  
Teil II: Zusammensetzung und Systematik der Festelektrolyte mit Sauerstoffionenleitung.  
Z. Chemie, 4(1964) S. 81-93.
7. Ivers-Tiffée, T.  
Elektrische Leitfähigkeit von Er-, Gd- und Nd-dotierter  $CeO_2$ -Keramik.  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, 1984.

8. Subbarao, E.C.  
Zirconia: an overview.  
In: Advances in ceramics, 3(Science and Technology of Zirconia) S. 1-24.  
ed. A. H. Heuer und L.W. Hobbs. Am. Cer. Soc., Inc. 1981.
9. Mayer, H. und Heimke, G.  
Stand und Entwicklungstendenzen von Festkörperelektrolyten für die Sauerstoffmessung.  
Sprechsaal, 113(1980) S. 767-771.
10. Csaki, P. und Dietzel, A.  
Elektrochemische Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Glasschmelzen.  
Glastechn. Ber., 18(1940) S. 33-45 und S. 65-69.
11. Frey, T. ; Schaeffer, H.A. und Baucke, F.G.K.  
Entwicklung einer Sonde zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Glasschmelzen.  
Glastechn. Ber., 53(1980) S. 116-123.
12. Tran, T. und Brungs, M.P.  
Applications of oxygen electrodes in glas melts.  
Part 1. Oxygen reference electrode.  
Phys. Chem. Glasses. 21(1980) S.133-140.
13. Tran, T. und Brungs, M.P.  
Applications of oxygen electrodes in glass melts.  
Part 2. Oxygen probes for the measurement of oxygen potential in sodium disilicate glass.  
Phys. Chem. Glasses. 21(1980) S. 178-182.
14. Löh, I.; Frey, T. und Schaeffer, H.A.  
Continuos determination of the oxidation state in a soda-lime-silica glass melt during refining.  
J. Am. Cer. Soc. 64(1981) C-168/169.
15. Baucke, F.G.K.  
Development of electrochemical cells employing oxide ceramics for measuring oxygen partial pressure in laboratory and technical glass melts.  
Glastechn. Ber. 56 k(1983) Bd. 1, S. 307-312.

16. Schaeffer, H.A. und Lenhart, A.  
Oxidationszustände in Glasschmelzen.  
Vortrag FA III, 9.10.1981 in Frankfurt.
17. Lenhart, A.  
Untersuchung des Redoxverhaltens polyvalenter Elemente  
in Glasschmelzen unter Einsatz elektrochemischer Mess-  
verfahren.  
Dissertationsschrift, Technische Fakultät, Universität  
Erlangen-Nürnberg, 1984.
18. Lenhart, A. und Schaeffer, H.A.  
Elektrochemische Messung der Sauerstoffaktivität in  
Glasschmelzen.  
Glastechn. Ber. 58(1985) S. 139-147.
19. Faderl, J.  
Elektrische Leitfähigkeitsmessungen und röntgenographische  
Untersuchungen an Festelektrolytmassen im binären System  
 $Y_2O_3-ZrO_2$ , sowie deren Korrosionsverhalten in einer  $CaO-$   
 $Na_2O-SiO_2$ -Glasschmelze.  
Diplomarbeit, Inst. f. Glas und Keramik, Tech. Fakultät,  
Universität Erlangen-Nürnberg, 1981.
20. Bencker, U.  
Elektrische Leitfähigkeitsmessungen und röntgenographische  
Untersuchungen an Festelektrolytmassen im binären System  
 $CaO-ZrO_2$ , sowie deren Korrosionsverhalten in einer Kalk-  
natronsilikatglasschmelze.  
Diplomarbeit, Inst. f. Glas und Keramik, Tech. Fakultät,  
Universität Erlangen-Nürnberg, 1981.
21. Weichert, J.  
Wechselwirkung von calciumstabilisiertem kubischen  $ZrO_2$   
mit  $SiO_2$ -haltigem Mörteln bei hohen Temperaturen.  
Glastechn. Ber. 55(1982) S. 37-40.
22. Garvie, R.C.; Hannink, R.H. und Pascoe, R.T.  
Ceramic steel?  
Nature(London), 258(1975) S. 703-704.

23. Stevens, R.  
Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics.  
Trans. J. Br. Cer. Soc., 80(1981) S.81-85.
24. Fu, Y.; Evans, A.G. und Kriven, W.M.  
Microcrack nucleation in ceramics subject to a phase transformation.  
J. Am. Cer. Soc., 67(1984) S. 626-630.
25. Haberko, K. und Pampuch, R.  
Influence of Yttria content on phase composition and mechanical properties of Y-PSZ.  
Ceramics Intl., 9(1983) S. 8-12.
26. Michell, D.; Mazerolles, L. und Perez y Jorba, M.  
Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals.  
J. Mat. Sci., 18(1983) S. 2618-2628.
27. Fischer, W.A. und Janke, D.  
Metallurgische Elektrochemie.  
Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf/ Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975.
28. Patterson, J.W.  
Conduction domains for solid electrolytes.  
J. Electrochem. Soc., 118(1971) S. 1033-1039.
29. Schmalzried, H.  
Transport theory of oxide electrolytes.  
In: Advances in Ceramics, 3(Science and Technology of Zirconia) ed. A. H. Heuer und L. W. Hobbs, S. 254-271.  
Am. Cer. Soc. 1981.
30. Stubican, V. S.  
Recenti progressi nel campo dei sistemi ceramici.  
La Ceramica, 36(1983) S. 46-57.
31. Exner, H. E.  
Grundlagen von Sintervorgänge.  
Hrsg. G. Petzow., Geb. Bornträger., Berlin-Stuttgart, 1978.
32. Stuijts, A. L.  
Basic and practical aspects in sintering nitrogen ceramics.  
In: Nitrogen Ceramics, Hrsg. F. L. Riley, Noordhoff Int. Pub., S. 331-350, 1977.

33. Frenkel, J.  
J. Phys.(U.S.S.R.), 9(1945) S. 385 (In Ref. 32)
34. Kuczynski, G.C.  
Selfdiffusion in sintering of metallic particles.  
Trans. A.I.M.E., 185(1949) S. 169-178.
35. Kuczynski, G.C.  
Physics and chemistry of sintering.  
Adv. Coll. Interf. Sci., 3(1972) S. 275.
36. Ashby, M.F.  
A first report on sintering diagramms.  
Acta Metallurgica, 22(1974) S. 275-289.
37. Mohan, A.; Soni, N.C. und Moorthy, V.K.  
Mechanisms of sintering.  
Trans. Indian Inst. Metals, 33(1980) S. 423-430.
38. Coble, R.L.  
Initial sintering of alumina and hematite.  
J. Am. Cer. Soc., 41(1958) S. 55-62.
39. Johnson, D.L. und Cutler, I.B.  
Diffusion sintering: I, Initial stage sintering models and  
their application to shrinkage of powder compacts.  
J. Am. Cer. Soc., 46(1963) S. 541-545.
40. Johnson, D.L.  
New method of obtaining volume, grain-boundary and surface  
diffusion coefficients from sintering data.  
J. Appl. Phys., 40(1969) S. 192-200.
41. Exner, H.E. und Petzow, G.  
A critical evaluation of shrinkage equations.  
Mat. Sci. Research, 13(1980) S. 107-120.  
Plenum Press 1980.
42. Oel, H.J.  
Crystal growth in ceramic powders  
Mat. Sci. Research, 4(1969) S. 249-272.  
Plenum Press 1969.
43. Tomandl, G.  
Statistical theory of crystalline ceramics without liquid  
phase.  
Mat. Sci. Research, 13(1980) S. 61-75.

44. Cooper, Jr.A.R. und Kingery, W.D.  
Dissolution in ceramic systems: I, molecular diffusion, natural convection and forced convection studies of sapphire dissolution in calcium-aluminium silicate.  
J. Am. Cer. Soc., 47(1964) S. 37-42.
45. Samaddar, B.N.; Kingery, W.D. und Cooper, Jr.A.R.  
Dissolution in ceramic systems: II: dissolution of alumina, mullite, anorthite and silica in a calcium-aluminium-silicate slag.  
J. Am. Cer. Soc., 47(1964) S.249-254.
46. Oishi, Y.; Cooper, Jr.A.R. und Kingery, W.D.  
Dissolution in ceramic systems:III, boundary layer concentration gradients.  
J. Am. Cer. Soc., 48(1965) S. 88-95.
47. Brückner, R.  
Die zu Erosionen an Modellsubstanzen und feuerfesten Stoffen führenden Grundmechanismen der Grenzflächenkonvektion.  
Glastechn. Ber., 40(1967) S. 451-462.
48. Brückner, R.  
Wechselwirkungen zwischen Glasschmelze und Feuerfestmaterial.  
Glastechn. Ber., 53(1980) S. 77-88.
49. Dunkl, M. und Brückner, R.  
Bestimmung der Korrosionsrate von feuerfesten Baustoffen durch Glasschmelzen bei freier laminarer Dichte- und Grenzflächenkonvektion.  
Glastechn. Ber., 53(1980) S. 321-328.
50. Frischat, G.H.  
Korrosion.  
Handbuch der Keramik, S. 1-8.  
Verlag Schmidt G.m.b.H., B.R.D., 1974
51. Wagner, C.  
In: Jost, W.: Diffusion in solids, liquids and gases.  
Academic Press Inc., New York, 1960, S. 69-77.

52. Brook, R.J.  
Preparation and electrical behavior of zirconia ceramics.  
Advances in Ceramics, 3(Science and Technology of Zirconia),  
S. 272-285.
53. Takagi, H.; Sano, S. und Ishii, E.  
Verfahren zur Herstellung sehr feiner Oxidpulver.  
Ber. Dt. Keram. Ges., 51(1974) S. 234-235.
54. Bannister, M.J. und Garret, W.G.  
Production of stabilized zirconia for use as a solid state  
electrolyte.  
Ceram. International, 1(1975) S. 127-133.
55. Haberkö, K.; Ciesla, A. und Pron. A.  
Sintering behaviour of Yttria-stabilized Zirconia prepared  
from gels.  
Ceram. International, 1(1975) S. 111-116.
56. Mazdiasni, K.S.  
Powder synthesis from metall organic precursors.  
Ceram. International, 8(1982) S. 42-56.
57. Suyama, Y.  
ZrO<sub>2</sub> powders produced by vapor phase reaction.  
Ceram. International, 3(1977) S. 141-146.
58. Wu, S.  
Sintering additives for zirconia ceramics.  
Ph. D. Thesis, University of Leeds, Dep. of Ceramics, 1982.
59. Shackelford, J.F.; Nicholson, P.S. und Smeltzer, W.W.  
Influence of SiO<sub>2</sub> on sintering of partially stabilized  
zirconia.  
Ceramic Bulletin, 53(1974) S. 865-867.
60. Radford, K.C. und Bratton, R.J.  
Zirconia electrolyte cells. Part 1: sintering studies.  
J. Mat. Sci., 14(1979) S. 59-65.
61. Mallinckrodt, D. v.; Reynen, P. und Zografou, C.  
The effect of impurities on sintering and stabilization  
of ZrO<sub>2</sub>(CaO).  
Interceram, Nr.2(1982) S. 126-129.

62. Butler, E.P. und Drennan, J.  
Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions.  
J. Am. Cer. Soc., 65(1982) S. 474-478.
63. Verkerk, M.J.; Winnubst, A.J.A. und Burggraaf, A.J.  
Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia.  
J. Mat. Sci., 17(1982) S.3113-3122.
64. Buchanan, R.C. und Sircar, A.  
Densification of calcia-stabilized zirconia with borates.  
Comm. Am. Cer. Soc., 66(1983) C 20-C 21.
65. Wu, S. und Brook, R.J.  
Sintering additives for zirconia ceramics.  
Trans. J. Br. Ceram. Soc., 82(1983) S. 200-205.
66. Scott, C.E.  
Effect of laundering and milling on the sintering behavior of stabilized  $\text{ZrO}_2$  powders.  
Ceramic Bulletin, 58(1979) S. 587-590.
67. Kingery, W.D.  
Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I, Theory.  
J. Appl. Physics, 30(1959) S. 301-306.
68. Kingery, W.D. und Narasimham, M.D.  
Densification during sintering in the presence of a liquid phase. II, Experimental.  
J. Appl. Physics, 30(1959) S. 307-310.
69. Beekmans, N.M. und Heyne, L.  
Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia.  
Electrochem. Acta, 21(1976) S. 303-310.
70. Rice, R.W.  
The effect of gaseous impurities on the hot pressing and behaviour of  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Proc. Br. Ceram. Soc., 12(1969) S. 99-123.

71. Müller, S.  
Herstellung einer aluminiumoxidhaltigen yttriumstabilisierten Zirkonoxidkeramik aus den einzelnen Oxiden.  
Studienarbeit, Inst. f. WW III (Glas und Keramik),  
WS 1981/82, Tech. Fakultät, Univ. Erlangen-Nürnberg.
72. Oel, H.J. und Schaeffer H.A.  
Glas (Leifaden zur Vorlesung Glas und Keramik III).  
Inst. f. WW III (Glas und Keramik). Tech. Fakultät.  
Univ. Erlangen-Nürnberg, Oktober 1970(Nachdruck 1981)
73. Yagi, und Kunii.  
In: Ingenieria de las reacciones quimicas, S. 393-411.  
Octave Levenspiel., ed. Reverte. S.A., Barcelona, Bogota,  
Buenos Aires, Caracas, Mexico, 1974.
74. Ruh, R.; Mazdidasni, K.S.; Valentine, P.G. und Bielstein,  
Phase relations in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  at low  $Y_2O_3$  contents  
Comm. of the A.C.S., C-190-192, Sept. 1984.
75. Rayleigh, F.R.S.  
On the instability of jets.  
Proc. London Math. Soc., 10(1878) S. 4-13.
76. Yen, C.F. und Coble, R.L.  
Spheroidization of tubular voids in  $Al_2O_3$ -crystals at high  
temperatures
77. Gupta, T.K.  
Crack healing in thermally shocked  $MgO$ .  
J. Am. Cer. Soc., 58(1975) S. 143.
78. Lange, F.F. und Clarke, D.R.  
Morphological changes of an intergranular thin film in a  
polycrystalline spinel.  
J. Am. Cer. Soc., 65(1982) S.502-506.
79. Mullins, W.W.  
Theory of thermal grooving.  
J. Appl. Physics, 28(1957) S.333-339.
80. Mullins, W.W. und Sekerka, R.F.  
Morphological stability of a particle growing by diffusion  
or heat flow.  
J. Appl. Physics, 34(1963) S. 323-329.

81. Nichols, F.A. und Mullins, W.W.  
Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion.  
J. Appl. Physics, 36(1965) S. 1826-1835.
82. Nichols, F.A. und Mullins, W.W.  
Surface-(Interface) and volume diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity.  
Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965) S. 1840-1848.
83. Evans, A.G. und Charles, E.A.  
Strength recovery by diffusive crack healing.  
Acta Metallurgica, 25(1977) S. 919-927.
84. Karaulov, A.G.; Rudyak, I.N.; Taranukha, N.M. und Glushko  
Formation of solid solutions by yttrium oxide with zirconium dioxide and hafnium dioxide.  
Inorganic Materials, 10(1974) S. 1098-1101.
85. Wu, S.; Gilbert, E. und Brook, R.J.  
Grain boundary grooving in zirconium oxide.  
Science of Ceramics, 12(1984) S. 371-380.
86. Kosmac, T.; Kolar, D. und Trontelj, M.  
Diffusion processes and solid-state reactions in the systems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (stabilizing oxide)( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ).  
Adv. in Ceramics, 12(1984) S. 546-552.

## DANKSAGUNG

Mein herzlichster Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H.J. Oel für die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten  
im Institut

Herrn Prof. Dr. H.A. Schaeffer für seine Betreuung, seine wert-  
vollen Anregungen und ständige Unterstützung

allen Mitarbeitern des Instituts für ihre ständige Hilfs-  
bereitschaft, besonders

Frau C. Sografos für die Probenpräparation und Fotoarbeiten

Frau K. Piper für Arbeiten am REM und im Fotolabor

Herrn A. Stiegelschmidt für die Arbeit an der Mikrosonde und  
seine Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen

Herrn H. Lachenmayr für viele praktische Hinweise

Herrn L. Kern und Herrn K. Sandner für die Arbeiten in der  
Werkstatt und der Technischen Halle

meinen Mitdoktoranden für die wissenschaftlichen Diskussionen  
und gemeinsamen Aktivitäten

Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Deutschen  
Akademischer Austausch-Dienstes durchgeführt.

## LEBENS LAUF

1. Februar 1952      geboren in Santiago de Chile als Sohn  
von Hector Ruz und seiner Ehefrau Ines  
Guerrero
- 1958 - 1963      Grundschule in Santiago de Chile
- 1964 - 1969      Knabenlicaeum N° 9 in Santiago
- 1969 - 1970      Northwestern H.S., Albion, Pennsylvania,  
Vereinigten Staaten (A.F.S.-Stipendiat)
- 1970      Knabenlicaeum N° 9 in Santiago
- 1971 - 1979      Studium der Chemieingenieurwesen an der  
Universidad de Chile  
Diplom-Ingenieur-Prüfung: 21 März 1980  
Thema der Diplomarbeit:  
"Ein Beitrag zur Entwicklung von säure-  
festen Materialien"
- 1980      Chuquicamata-Kupferwerk (Chile)  
Abteilung: Feuerfestematerialien
- 1981      Goethe Institut in Rothenburg ob der  
Tauber., B.R.D.
- 1981 - 1985      D.A.A.D. Stipendiat und Doktorand am  
Institut für Werkstoffwissenschaften III  
(Glas und Keramik) der Universität  
Erlangen-Nürnberg







